N° C. N. R. S. A. O.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Gerard DELEENS

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COPOLYCONDENSATS SEQUENCES POLY (AMIDE-SEQ-ETHER)

ETUDE CINETIQUE DE LA COPOLYCONDENSATION

ETUDE DES MATERIAUX CORRESPONDANTS

Soutenue le 25 Novembre 1975

MM.	C. CAULLET,	Professeur	Président
	G. CHAMPETIER,	Membre de l'Institut. Professeur à l'Université de PARIS VI	Examinateurs
	P. DUHAMEL,	Professeur	
	A. UNANUE	Professeur	
	E. MARECHAL,	Professeur	Rapporteur

N° C. N. R. S. A. O.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Gerard DELEENS

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COPOLYCONDENSATS SEQUENCES POLY (AMIDE-SEQ-ETHER)

ETUDE CINETIQUE DE LA COPOLYCONDENSATION

ETUDE DES MATERIAUX CORRESPONDANTS

Soutenue le 25 Novembre 1975

MM.	C. CAULLET,	Professeur	Président
	G. CHAMPETIER,	Membre de l'Institut. Professeur à l'Université de PARIS VI	Examinateurs
	P. DUHAMEL,	Professeur	
	A. UNANUE	Professeur	
	E. MARECHAL,	Professeur	Rapporteur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je prie Monsieur le Professeur CHAMPETIER, membre de l'Institut, d'accepter l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux en acceptant de participer à mon jury.

Je remercie Monsieur le Professeur CAULLET qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Je remercie Messieurs les Professeurs DUHAMEL et UNANUE de s'être intéressés à cette étude en acceptant d'être membres de mon jury.

Monsieur le Professeur MARECHAL a dirigé ce travail et sa haute compétence en ce domaine a été pour moi d'un très grand secours. Qu'il soit assuré de ma plus vive reconnaissance et de ma profonde admiration.

Je remercie la SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE et plus particulièrement M. VILLE qui m'ont aidé matériellement à la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur MINOUX, Directeur des Recherches de la Société ATO Chimie et Monsieur DANJARD, Directeur du Centre de Recherche ATO Chimie d'Orsay, de m'avoir permis d'effectuer ces travaux dans leurs laboratoires et de prendre ainsi contact avec la recherche industrielle.

Je remercie Monsieur FOY, Directeur adjoint du Centre de Recherche ATO Chimie d'Orsay pour l'aide et les conseils qu'il m'a donnés en tant que tuteur de thèse.

Je remercie les Ingénieurs des Centres de Recherche d'Orsay et de Lacq pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail et plus spécialement Messieurs JUNGBLUT et PRECHNER.

Je tiens également à remercier Messieurs HUET, Docteur-Ingénieur et CARRIERE, chargé de recherches au CNRS, pour les conseils scientifiques qu'ils m'ont prodigués ainsi que les ingénieurs du Laboratoire d'Applicati PCUK de Saint Denis qui m'ont permis d'effectuer dans leurs services la filature de mes produits.

Mes remerciements vont aussi à Mesdames BORDENAVE et ZAKHARINE qui ont collaboré à ce travail, à Madame LEMAIRE qui a réalisé la présentat de cet ouvrage et à l'ensemble du personnel du Centre de Recherche d'Orsay qui m'a apporté aide et sympathie.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544711_0005

S O M M A I R E

I N T R O D U C T I O N page 1

I - G E N E R A L I T E S 3

I.1.- Généralités sur le séquençage 4

I.1.1.- Définition du copolymère séquencé

I.1.2.- Différentes classes de copolymères séquencés 5

I.1.2.a - Méthodes procédant par polymérisation radicalaire 6

I.1.2.b - Méthodes procédant par polymérisation ionique

I.1.2.c - Méthodes procédant par polymérisation ionique de de coordination 10

I.1.2.d - Méthodes procédant par polycondensation 11

I.1.3.- Intérêt des copolymères séquencés 13

I.2.- Les copolycondensats séquencés 14

I.2.1.- Différentes méthodes de synthèse

I.2.1.a - Copolycondensation de trois monomères

I.2.1.b - Copolycondensation simultanée de deux monomères et d'un oligomère à extrémités réactives 15

I.2.1.c - Couplage d'oligomères à extrémités réactives 16

I.2.2.- Intérêt et structure des copolycondensats séquencés 18

I.3.- Les poly(éther-séq-amide) 19

I.3.1.- Différents types de synthèse

I.3.1.a - Liaisons amides

I.3.1.b - Liaisons uréthane ou urée 20

I.3.1.c - Liaisons esters 21

I.3.2.- Structure, propriétés, utilisation 21

II - S Y N T H E S E E T C A R A C T E R I S A T I O N
D E S O L I G O M E R E S 23

II.1.- Synthèse et caractérisation d'oligomères polyamides 24
II.1.1.- Méthodes de préparation du polyamide 11
II.1.2.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 à extrémités réactives 25
II.1.2.a - Oligomères polyamides 11 mono et diacides 28
II.1.2.b - Oligomères polyamides 11 mono et diamines 29
II.1.2.c - Oligomères polyamides 11 mono et diesters 30
II.1.2.d - Oligomères polyamides sans extrémités réactives 33
II.1.3.- Caractérisation des oligomères polyamides 33
II.1.3.a - Dosage des groupements terminaux
II.1.3.b - Détermination des masses molaires par GPC et viscosimétrie 35
II.1.3.c - Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique 42
II.1.3.d - Etude en spectrographie infra-rouge 48
II.2.- Synthèse et caractérisation des polyéthers dihydroxy 49
II.2.1.- Synthèse des polyéthers dihydroxy
II.2.2.- Caractérisation des polyéthers dihydroxy 52
II.2.2.a - Dosage des groupements terminaux
II.2.2.b - Etude des masses molaires par GPC et viscosimétrie
II.2.2.c - Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique 54
II.2.2.d - Etude en spectrographie infra-rouge 60

III - S Y N T H E S E E T C A R A C T E R I S A T I O N D E S
C O P O L Y M E R E S S E Q U E N C E S 66

III.1.- Synthèse de copolycondensats séquencés poly(amide-séq-éther) 67
III.1.1.- Synthèse de copolycondensats poly(amide 11-séq-oxyéthylène)
III.1.1.a - Principe de la synthèse
III.1.1.b - Utilisation d'un catalyseur 69
III.1.1.c - Choix des masses molaires 74

III.1.2.- Synthèse de copolycondensats bi et triséquencés 75

III.1.3.- Synthèse de copolycondensats séquencés à partir d'oligomères polyamides 11 et d'éthylène glycol, de diéthylène glycol et de triéthylène glycol 78

III.1.4.- Synthèses diverses

III.2.- Etude des différents paramètres influençant la réaction de séquençage 82

III.2.1.- Influence de la durée de réaction

III.2.2.- Influence de la température de réaction 84

III.2.3.- Influence de la vitesse d'agitation 89

III.2.4.- Influence de la pression 91

III.3.- Caractérisation des polycondensats séquencés obtenus 94

III.3.1.- Etude du taux de conversion du poly(oxyéthylène)

III.3.2.- Dosage des groupements terminaux 95

III.3.3.- Détermination des masses molaires par GPC et par viscosimétrie 97

III.3.4.- Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique 103

III.3.5.- Etude en spectrographie infra-rouge 104

III.3.6.- Vérification de la stabilité des séquences polyamides au cours du séquençage 108

IV - E T U D E C I N E T I Q U E D E L A R E A C T I O N D E S E Q U E N C A G E 109

IV.1.- Détermination des constantes de vitesse 110

IV.1.1.- Constante de vitesse à 260°C 111

IV.1.2.- Valeurs de la constante de vitesse à d'autres températures 116

IV.1.3.- Valeurs de la constante de vitesse dans le cas de la monocondensation entre un oligomère polyamide 11 monoacide et un poly(oxyéthylène)monohydroxy 120

IV.2.- Etude des différentes phases de la réaction du séquençage 123

IV.2.1.- Etude de la phase initiale 124

IV.2.2.- Etude de l'influence de la longueur des chaines sur la vitesse de réaction 126

IV.3.- Analyse globale de la cinétique de réaction 129
IV.4.- Détermination de l'énergie d'activation de la réaction 132
IV.4.1.- Energie d'activation de la réaction de polyestérification
IV.4.2.- Energie d'activation de la réaction de monoestérification 134
IV.5.- Interprétation - Conclusions 135

V - STRUCTURE DES COPOLYCONDENSATS SEQUENCES POLY(AMIDE-SEQ-ETHER) 138

V.1.- Relation $[\eta] = KM^{\alpha}$ pour les polycondensats séquencés 139
V.2.- Etude en analyse thermique différentielle 144
V.3.- Structure des copolycondensats séquencés poly(amide-séq-oxyéthylène) 150

VI - ETUDE TECHNOLOGIQUE 154

VI.1.- Extrusion - Moulage 155
VI.1.1.- Conditions de mise en oeuvre
VI.1.2.- Tests mécaniques 156
VI.1.3.- Tests physico-chimiques 162
VI.2.- Filature 164
VI.2.1.- Conditions de mise en oeuvre
VI.2.2.- Tests mécaniques
VI.2.3.- Tests d'antistaticité 165
VI.3.- Conclusions 167

CONCLUSION 168

PARTIE EXPERIMENTALE 170

A - Synthèse d'oligomères polyamides 11 à extrémités réactives 171
A.1.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 mono et diacides
A.1.1.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 monoacides
A.1.2.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 diacides

A.2.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 mono et diamines 172

A.2.1.- Prépolycondensation

A.2.2.- Polycondensation 173

A.3.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 mono et diesters 174

A.3.1.- Estérification en solution

A.3.2.- Estérification en masse, à l'état fondu 175

A.4.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 sans extrémités réactives 176

B - Synthèse de copolycondensats séquencés poly(amide-séq-éther) 177

B.1.- Synthèses effectuées à partir d'oligomères polyamides 11 diacides et poly(oxyéthylène) ω,ω'dihydroxy

B.1.1.- Synthèse effectuée en réacteur de verre de petit volume

B.1.2.- Synthèse effectuée dans un réacteur en acier inox

B.2.- Synthèse de biséquencés et triséquencés 180

B.2.1.- Synthèse de biséquencés

B.2.2.- Synthèse de triséquencés PA-PEG-PA 181

B.2.3.- Synthèse de triséquencés PEG-PA-PEG

B.3.- Synthèses effectuées à partir d'oligomères polyamides 11 diacides et d'éthylène glycol, diéthylène glycol et triéthylène glycol 181

B.4.- Synthèses réalisées à partir d'oligomères polyamides 11 diesters et poly(oxyéthylène)dihydroxy 182

B.4.1.- Synthèse réalisée à partir d'oligomères polyamides 11 diesters de l'alcool benzylique

B.4.2.- Synthèse réalisée à partir d'oligomères polyamides 11 diesters d'éthylène glycol

C - Dosages chimiques des groupements terminaux des différents oligomères et copolycondensats 183

C.1.- Dosage des groupements terminaux acides carboxyliques

C.1.1.- Oligomères polyamides 11

C.1.2.- Oligomères polyéthers

C.1.3.- Polycondensats séquencés poly(amide-séq-éther) 184

C.2.- Dosage des groupements terminaux hydroxyles 184

C.2.1.- Oligomères polyéthers

C.2.2.- Polycondensats séquencés poly(amide-séq-éther) 185

C.3.- Dosage de groupements terminaux esters sur les oligomères polyamides 11 diesters butyliques 186

C.3.1.- Saponification et distillation

C.3.2.- Dosage chromatographique 188

C.4.- Dosage des groupements terminaux amines sur le polyamide 11 189

D - Synthèses de catalyseurs à base de $Ti(OBu)_4$ 189

D.1.- Catalyseur contenant du sodium

D.2.- Catalyseur contenant du magnésium

E - Etude du caractère antistatique des fibres de poly(amide-séq-éther) 190

E.1.- Dispositif expérimental

E.1.1.- La cellule

E.1.2.- Les conditions physiques 191

E.1.3.- Le dispositif de mesure

E.2.- Précision sur les résultats de mesure

E.3.- Vue d'ensemble des mesures effectuées 192

B I B L I O G R A P H I E 194

° ° °

I N T R O D U C T I O N

Certains matériaux macromoléculaires qui possèdent de très bonnes propriétés mécaniques ont leur domaine d'utilisation limité parce que leur rigidité est trop élevée. Pour éliminer ce défaut sans altérer les autres propriétés, diverses solutions ont été proposées et, entre autres, l'addition de composés appelés plastifiants qui augmentent la souplesse du matériau sans modifier sa structure. Cette solution a en particulier été retenue pour le polyamide 11 (dénommé commercialement Rilsan) dont la rigidité élevée peut être diminuée par addition de N.butyl benzène sulfamide. Cependant, ce procédé d'assouplissement présente divers inconvénients dont le principal est la migration et l'exsudation des additifs qui a pour effet une augmentation progressive de la rigidité en fonction du temps.

Si on désire obtenir un assouplissement du polyamide 11, la solution ne réside donc pas dans l'utilisation d'additifs plus ou moins aptes à migrer, mais dans une modification structurale de ce matériau. Cependant, cette modification devra être telle que le produit final conserve les principales propriétés mécaniques et chimiques du polyamide 11 afin de ne diminuer en rien ses caractéristiques d'usage. La préparation d'un copolycondensat séquencé réunissant des séquences rigides polyamides 11 et des séquences souples polyéthers, nous a semblé la meilleure façon d'accèder à un matériau réunissant les deux gammes de qualités dont nous venons de parler.

Les copolycondensats séquencés, contrairement aux copolymères séquencés préparés par voie ionique, sont encore peu étudiés et très peu utilisés industriellement, tout au moins sous forme de produits bien définis, étant entendu

que nous ne pouvons considérer comme des polycondensats séquencés les nombreuses formulations décrites sous ce nom par des brevets auxquels correspondent en fait des mélanges complexes et mal définis. Nous avons, en ce qui nous concerne, réalisé une étude de la cinétique de polycondensation d'oligomères réactifs, ce qui n'a pas encore été fait, à notre connaissance, et avons cherché à caractériser le matériau obtenu tant du point de vue structural que physico-chimique et à définir ses caractéristiques technologiques

° ° °

I - GENERALITES

I.1.- GENERALITES SUR LE SEQUENCAGE

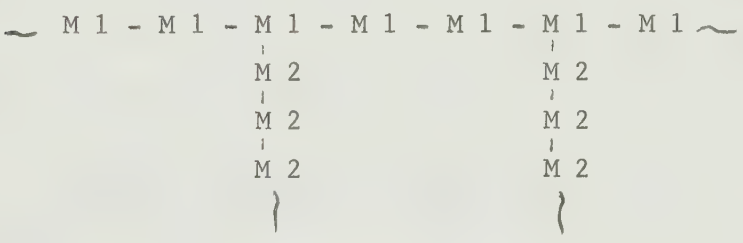
I.1.1.- Définition du copolymère séquencé

Pendant longtemps il était d'usage de classer les copolymères greffés et les copolymères séquencés dans la même famille de composés macromoléculaires. Cette habitude venait de ce que les méthodes de synthèse et les structures chimiques de ces deux types de produits présentent de grandes analogies. Cependant, l'ensemble des travaux actuellement réalisés à leur sujet rend plus raisonnable de les classer dans deux groupes bien distincts.

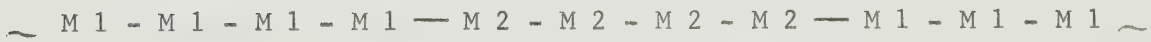
La Commission Internationale de Nomenclature pour les Macromolécules (1) a défini en 1967 le copolymère séquencé ("Block copolymer" dans la littérature anglo-saxonne) comme étant "un polymère composé de molécules dans lesquelles au moins deux segments polymériques, de compositions chimiques différentes, sont reliés par leurs extrémités".

Cette définition très générale permet de réunir dans la même classe les copolymères constitués par de très courts segments reliés entre eux et également le cas limite des copolymères alternés.

Ces différents types de copolymères peuvent être visualisés de la façon suivante :



copolymère greffé



copolymère séquencé

M 1 - M 2 - M 1 - M 2 - M 1 - M 2 - M 1 - M 2

copolymère alterné

M 1 et M 2 représentant les motifs monomères.

La littérature relative aux copolymères séquencés est essentiellement constituée de brevets, ce qui montre l'intérêt que les industriels portent à ces composés. On note également des ouvrages (2), (3) qui font le point dans ce domaine, le plus récent étant celui d'ALLPORT et JANES (4).

I.1.2.- Différentes classes de copolymères séquencés

Parmi les diverses classifications des copolymères séquencés qui peuvent être proposées, nous avons choisi de développer celle qui repose sur les méthodes de synthèse (5).

Ces copolymères sont en effet le plus généralement obtenus par des méthodes de synthèse procédant en plusieurs étapes selon l'un des deux modes suivants :

- Création sur un polymère existant, ou en cours de formation, de sites actifs susceptibles d'amorcer la polymérisation d'un deuxième monomère.

- Réaction des groupes réactionnels situés aux extrémités de la chaine d'un oligomère avec les groupes réactionnels situés aux extrémités d'un oligomère de nature différente.

On peut classer les différentes méthodes de synthèse en quatre groupes :

- les méthodes procédant par polymérisation radicalaire
- les méthodes procédant par polymérisation ionique
- les méthodes procédant par polymérisation ionique de coordination
- les méthodes procédant par polycondensation

I.1.2.a - Méthodes procédant par polymérisation radicalaire

Il s'agit essentiellement de méthodes indirectes qui nécessitent la création de sites radicalaires sur un polymère existant, ces sites amorçant la polymérisation d'un deuxième monomère.

La création de ces sites s'effectue soit par réaction de transfert, soit par traitement aux ultrasons, aux rayonnements ultraviolets ou γ, soit par des procédés mécano-chimiques.

Cependant, il est certain que ces méthodes conduisent en général à des produits très polydispersés, peu homogènes et souillés d'homopolymère

I.1.2.b - Méthodes procédant par polymérisation ionique

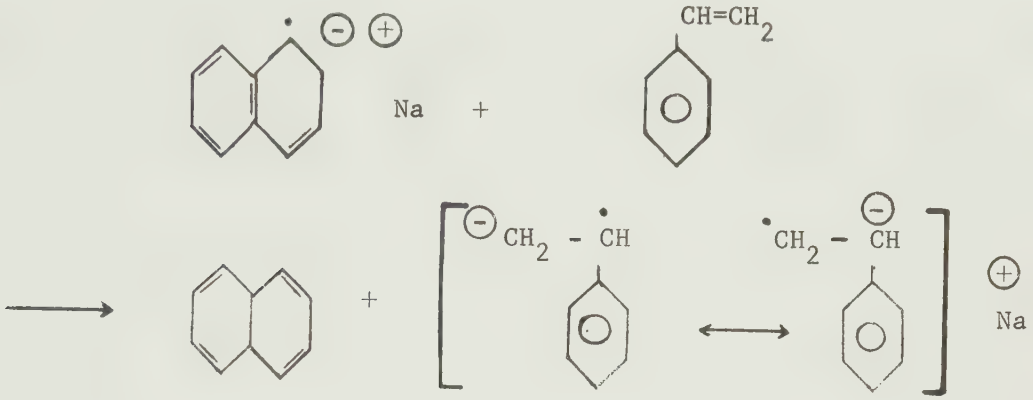
Elles sont de deux types :
- les méthodes procédant par voie anionique
- les méthodes procédant par voie cationique

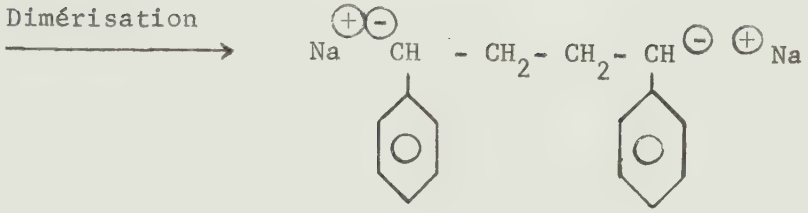
* Les méthodes de polymérisation anionique

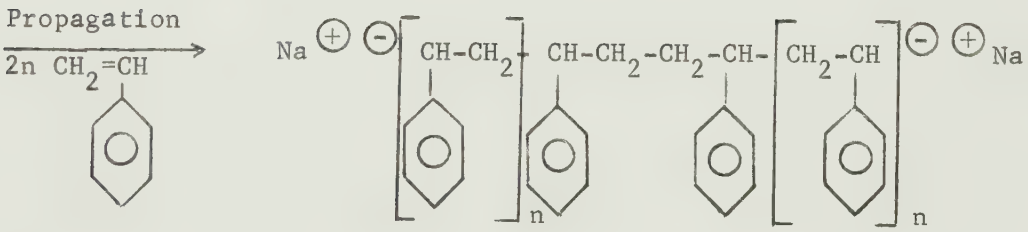
Elles ont été les plus utilisées ces dernières années pour la réalisation de copolymères greffés ou séquencés. Elles conduisent lorsqu'on travaille en milieu aprotique à la création de polymères "vivants" terminés par un ou deux sites organo-métalliques qui peuvent intervenir de deux façons pour créer un copolymère séquencé, à savoir :

- amorcer la polymérisation d'un deuxième monomère,
- réagir sur une fonction électrophile, portée ou non par un autre polymère (désactivation carbanionique). Cette deuxième voie relève d'ailleurs plus dans son principe de la méthode par polycondensation puisqu'il y a réaction, avec élimination, des groupes fonctionnels terminaux. La polymérisation anionique n'intervient ici que comme méthode de synthèse de l'oligomère réactif. Cependant, la réaction de couplage est faite "in situ", sans destruction de la partie active, entre polymères vivants.

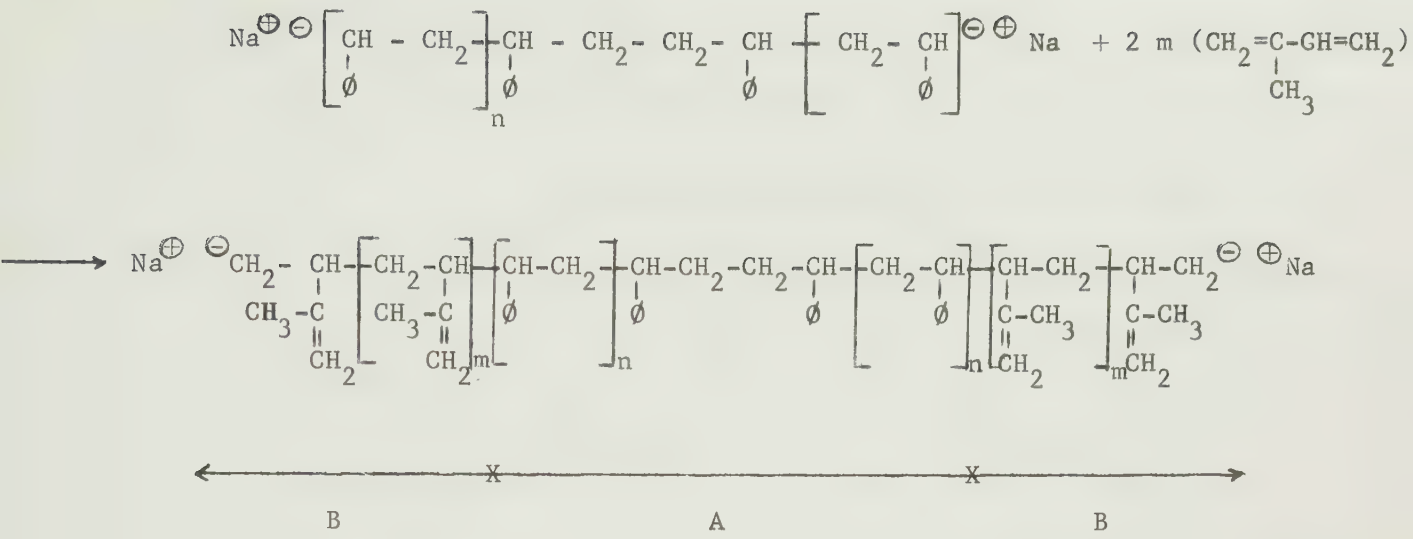
La copolymérisation du styrène et de l'isoprène est un exemple de synthèse par amorçage carbanionique. Le styrène est polymérisé en amorçant par le naphtalène sodium dans le tétrahydrofuranne selon le processus suivant :







On ajoute alors un second monomère (l'isoprène dans l'exemple choisi) ; les carbanions du polystyrène vivant vont amorcer la polymérisation de ce deuxième monomère pour former un copolymère de type B-A-B (polyisoprène-styrène-isoprène).



B X A X B

Les copolymères de ce type sont nombreux et très variés (6). Ils se caractérisent généralement par un petit nombre de séquences, le cas le plus fréquent étant un enchainement de type ABA où la séquence centrale est de type butadiène. Ces matériaux ont des propriétés élastomériques très intéressantes (7), (8).et sont utilisés seuls en tant qu'élastomères thermoplastiques ("Kraton", "Cariflex T.R." de Shell Chemical Co) ou en mélange avec un polymère thermoplastique tel que le polystyrène.

Il est possible également de préparer des copolymères séquencés par voie anionique en effectuant des réactions de couplage entre les différentes séquences. En effet, dans certains cas, il n'est pas possible de préparer un triséquencé ABA directement, c'est le cas lorsque le carbanion B^- est trop faiblement basique pour amorcer la polymérisation du monomère A. On réalise alors un couplage entre les anions des séquences de polymères vivants et un réactif électrophile difonctionnel.

$$AB^{\ominus}\,{}^{\oplus}Li + X-(CH_2)_n-X + Li^{\oplus}\,{}^{\ominus}BA \longrightarrow AB(CH_2)_nBA + 2\ Li\ X$$

On peut également réaliser le couplage de dianions par des composés électrophiles tels que $CoCl_2$, $SoCl_2$ ou le diéthyltéréphtalate :

$$\sim\!\sim C^{-}\ {}^{+}Na + CoCl_2 + Na^{+}\ {}^{-}C\sim\!\sim \longrightarrow \sim C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C\sim\!\sim + 2\ NaCl$$

Ce schéma réactionnel justifie notre remarque précédente concernant la très grande parenté de cette méthode avec la polycondensation.

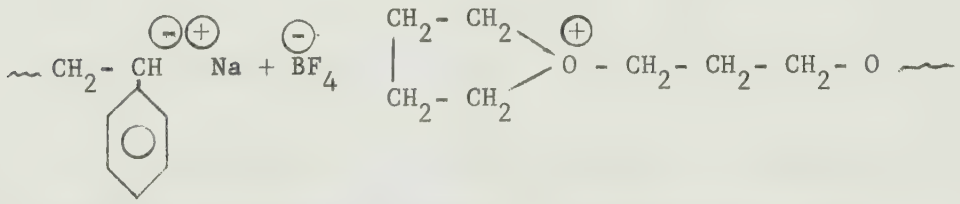
* Les méthodes de polymérisation cationique

Elles sont très peu utilisées pour la réalisation de copolymères séquencés, du fait de la très grande réactivité des carbocations et des nombreuses réactions de transfert qui en résultent et qui ont pour effet de détruire les extrémités actives et d'empêcher leur utilisation ultérieure.

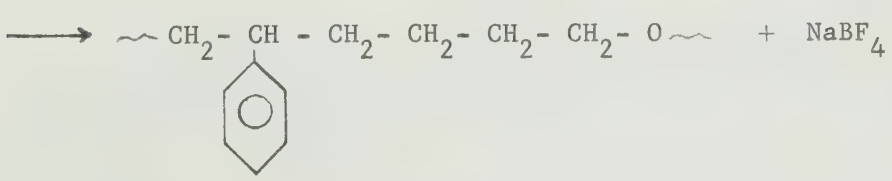
Cependant, dans le cas de monomères hétérocycliques oxygénés, tels que le tétrahydrofuranne, l'oxétane et le dioxolane, où les réactions de transfert ont une contribution beaucoup moins importantes au processus général, on a pu obtenir des polymères vivants et s'en servir pour amorcer la polymérisation d'un autre monomère hétérocyclique.

Ainsi, il est possible de préparer un polytétrahydrofuranne "vivant" (9) et d'initier ensuite la polymérisation du bis(chlorométhyl) 3.3'oxétane (10), du sulfure de propylène ou du thiétanne (11).

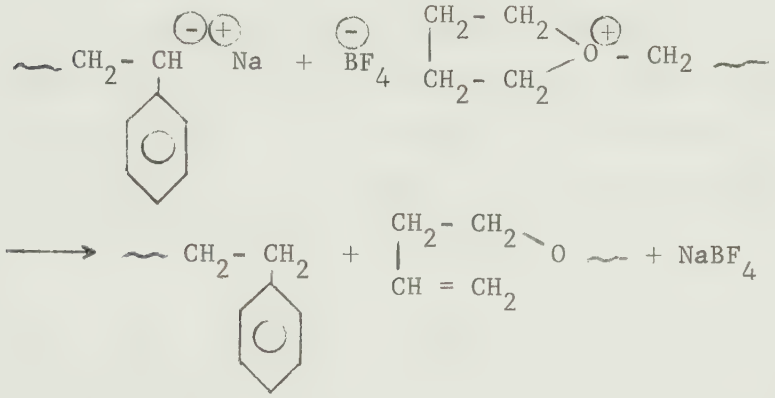
LEVY (12) a réalisé une synthèse très élégante en mettant à contribution les deux procédés de polymérisation ionique. Après avoir préparé un polystyrène vivant par voie anionique et un polytétrahydrofuranne par voie cationique, il a réalisé le copolymère séquencé polystyrène-séq.-tétrahydrofuranne, en solution dans le dioxane, par désactivation mutuelle des deux séquences.



polystyrène vivant polytétrahydrofuranne vivant



Il y a cependant dans l'expérience de LEVY contribution d'une autre réaction de terminaison par transfert de proton de l'extrémité cationique à l'extrémité anionique :



Cette deuxième réaction est quantitativement moins importante que la réaction de séquençage proprement dite et le produit obtenu a des propriétés très différentes de celles des homopolymères.

I.1.2.c - Méthodes procédant par polymérisation ionique de coordination

Le procédé le plus simple pour préparer des copolymères séquencés par amorçage Ziegler-Natta (c'est à dire par polymérisation ionique de coordination) consiste à changer la composition en monomère pendant que les chaines de polymère sont encore vivantes et capables de croître. Après une première polymérisation du monomère A, l'excès de monomère est éliminé et remplacé par le second monomère B, que l'on polymérise pour obtenir un copolymère séquencé AnBm. On peut ensuite poursuivre la réaction en remplaçant B par A, etc... pour obtenir des chaines de type AnBmAn'Bm'An"...

En pratique cependant il est rare de dépasser trois ou quatre séquences par cette méthode.

Les exemples les plus importants de composés de ce type sont les copolymères poly(éthylène-séq-propylène) (13) dont l'intérêt commercial est considérable.

I.1.2.d - Méthodes procédant par polycondensation

Nous réunissons dans ce chapitre les procédés de préparation de copolymères séquencés qui font intervenir des réactions chimiques entre groupes terminaux fonctionnels de deux oligomères différents ou d'un polymère et d'un monomère. Cela concerne la polycondensation et la polyaddition. Nous appellerons copolycondensats séquencés les produits obtenus par ces méthodes.

Il s'est avéré récemment que l'on pouvait obtenir des produits ayant des propriétés originales en associant par voie de séquençage des séquences rigides (hard blocks) et des séquences souples (ou flexibles) (soft blocks).

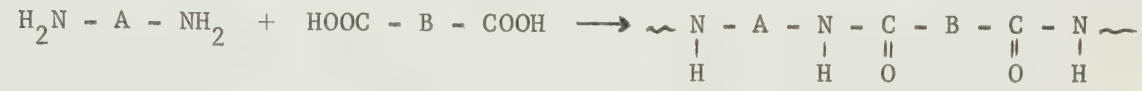
Les principaux oligomères réactifs usuels peuvent donc être, vis-à-vis de cette classification, placés dans deux catégories :

Séquences souples	Séquences rigides
Polyéthers	Polyamides
Polyesters aliphatiques	Polyuréthanes
Polydiènes	Polyesters aromatiques
Polyvinyliques	Polysulfones
	Polycarbonates

Depuis quelques années, nombreux sont les travaux réalisés en vue d'associer ces diverses séquences entre elles dans un copolycondensat séquencé.

Il est bon de noter que c'est la voie qui permet d'obtenir le plus facilement des structures pluriséquencées (il est courant d'associe une vingtaine de séquences de chaque type). Cependant, cette méthode

présente l'inconvénient de mettre éventuellement en jeu des réactions parasites assez nombreuses. Ainsi, lors de la réaction d'un polyamide de type A à extrémités amines avec un polyamide de type B à extrémités acides, il se produit non seulement la réaction de polyamidification

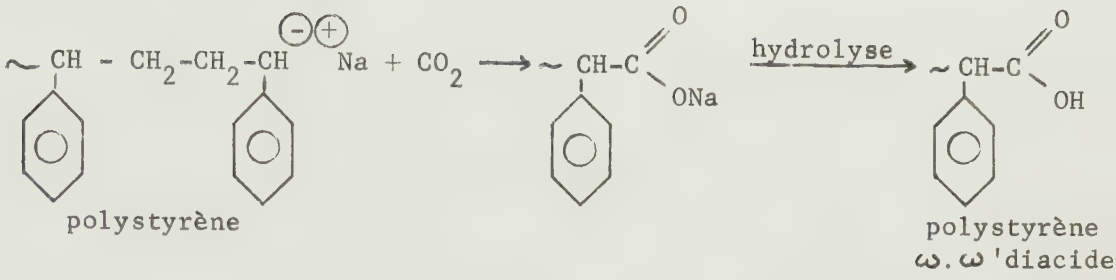


mais aussi des réactions de transamidification, telles que :

ou encore :

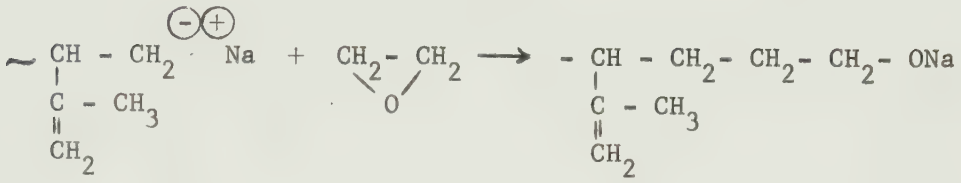
C'est cette méthode qui semble la plus adaptée à une production industrielle de polymères séquencés car elle permet de varier largement la nature des séquences associées et n'exige pas, comme la polymérisation anionique, des conditions de pureté draconiennes (vide poussé par exemple). Cependant, si la méthode de séquençage est la polycondensation d'oligomères réactifs, la préparation de ces derniers peut faire appel à toutes les méthodes de synthèse macromoléculaire : dégradation de longues chaines, polymérisation, polycondensation, modification des groupes terminaux d'oligomères déjà préparés.

A titre d'exemple, nous reportons ci-dessous une synthèse qui associe la polymérisation anionique (préparation des oligomères) et la polycondensation (séquençage). Il s'agit de la préparation d'un poly(styrène-séq-isoprène) (14) :

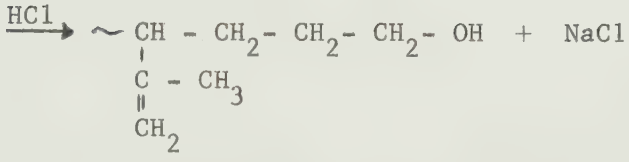


polystyrène

polystyrène ω.ω'diacide



polyisoprène



polyisoprène ω.ω' dihydroxy

Les séquences polystyrène ω.ω' diacide et polyisoprène ω.ω' dihydroxy ainsi obtenues sont alors réunies par polycondensation.

I.1.3.- Intérêt des copolymères séquencés

Les principe du séquençage ouvre des horizons très vastes à la chimie des hauts polymères. En effet, les combinaisons de différentes séquences de polymères sont innombrables. Il est donc possible, par ce moyen, de préparer des matériaux de structures et de propriétés bien spécifiques, selon l'utilisation désirée.

Actuellement, on trouve des applications de ces produits dans des domaines très divers : élastomères, fibres, adhésifs, thermoplastiques, et la liste des applications s'allonge constamment (15).

Il est cependant à noter que peu d'études approfondies ont été faites à ce jour sur la structure et la cinétique de préparation de copolymères à structure réellement séquencée et comportant plus de 3 à 5 séquences ; les études réalisées portent essentiellement sur des polymères triséquencés tels que les poly(butadiène-séq-styrène) et sont d'une façon générale effectuées par voie anionique. Il semble que les polymères séquencés obtenus par polycondensation fassent actuellement l'objet d'études et de recherches de plus en plus importantes, tant au niveau fondamental qu'appliqué.

I.2.- LES COPOLYCONDENSATS SEQUENCES

Les polymères de cette famille présentent une très grande diversité, tant par les méthodes de synthèse qui permettent d'y accèder que par les propriétés physiques et chimiques des matériaux correspondants.

I.2.1.- Différentes méthodes de synthèse

I.2.1.a - Copolycondensation de trois monomères

Des copolycondensats séquencés poly(amide-séq-uréthane) ont été préparés en mettant en réaction un excès de diamine avec un dichlorure d'acide, puis en ajoutant après 30 secondes de réaction un bischloroformiate.

LYMAN et JUNG (16) ont utilisé la diméthyl 2-5 pipérazine, le chlorure de téréphtaloyle et l'éthylène bischloroformiate.

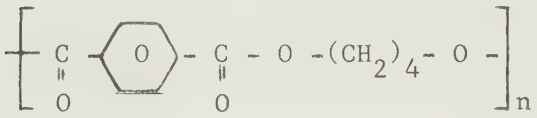
Cependant, le procédé conduit à des copolycondensats de séquences mal définies et contenant de fortes proportions d'oligomères résiduels.

I.2.1.b - Copolycondensation simultanée de deux monomères et d'un oligomère à extrémités réactives

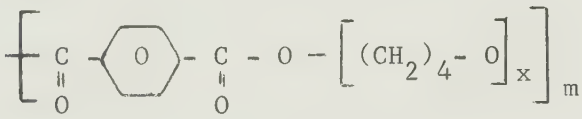
C'est la méthode la plus couramment employée pour la synthèse de copolycondensats séquencés. Les exemples de ce type ne manquent pas, notamment pour la préparation de poly(ester-séq-éther).

La Société DU PONT DE NEMOURS a commercialisé sous le nom de "Hytrel" un produit réalisé par ce procédé. On effectue une polycondensation entre un diacide (ou un diester), un diol et un polyalcène $\omega.\omega'$dihydroxy. Dans le cas du "Hytrel" il s'agit de téréphtalate de diméthyle, de butanediol 1,4 et de polytétraméthylène glycol (17),(18).

Ce produit est composé de séquences rigides de formule :

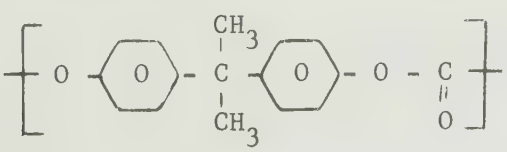


et de séquences souples de formule :

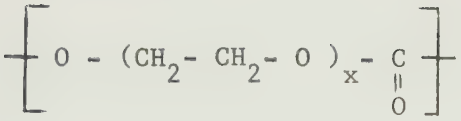


Notons que des produits très voisins ont été réalisés par des firmes japonaises telle que TEIJIN Ltd (19),(20) qui utilise le dis(carboxylate de méthyle)-2,6 naphtalène, le pentaérythritol et le polytétraméthylène glycol, ou l'acide dicarboxylique 4,4'diphényle, avec des glycols aliphatiques en C_3 à C_6 et le polytétraméthylène glycol.

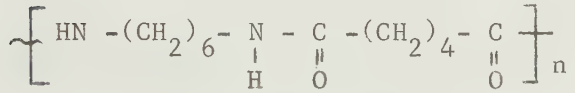
Des poly(carbonate-séq-éther) ont également été préparés par cette méthode en faisant réagir du phosgène, du bisphénol A et du polyéthylène glycol (21). Le polycondensat séquencé obtenu présente des séquences de type :



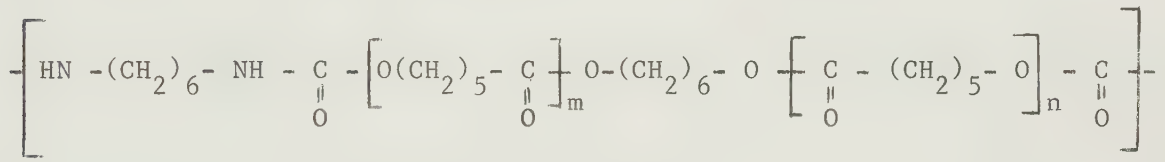
et de type :



Enfin, HUET (22) a réalisé des poly(amide-séq-ester) en mettant en réaction l'hexaméthylène diamine, le chlorure d'adipyle et le bischloroformiate d'un polyester d'ε caprolactone. Le produit obtenu présente des séquences rigides constituées d'unités hexaméthylène adipamide :



et des séquences souples de formule :



La méthode par copolycondensation simultanée de deux monomères et d'un oligomère à extrémités réactives a été utilisée dans bien d'autres synthèses : poly(uréthane-séq-éther), poly(amide-séq-éther). Elle conduit à des produits de masses molaires plus élevées que les produits obtenus par la première méthode, et présentant des structures plus régulières du fait que les séquences sont préformées.

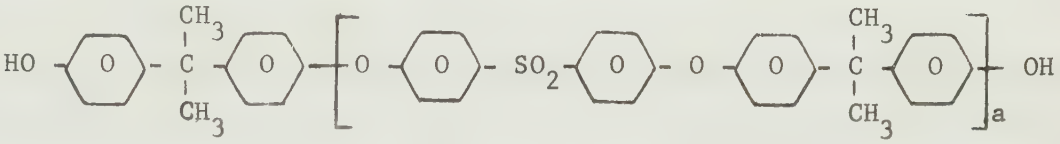
I.2.1.c - Couplage d'oligomères à extrémités réactives

Ce couplage peut être réalisé de deux manières :

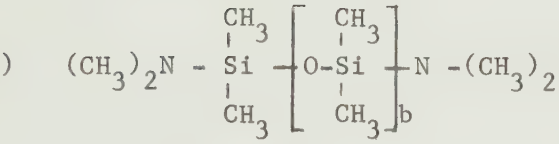
- par utilisation d'oligomères à extrémités réactives les unes vis-à-vis des autres,

- par utilisation d'un composé difonctionnel simple qui permet de réunir des oligomères possèdant des extrémités susceptibles de réagir avec ce composé.

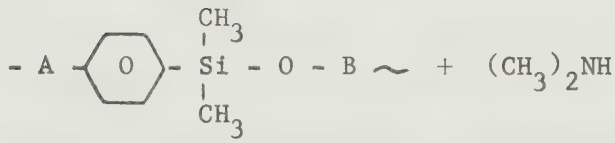
La première méthode est la plus rigoureuse, car elle assure une alternance régulière des oligomères préconstruits. Elle a été employée pour la réalisation de copolycondensats séquencés poly(sulfone-séq-siloxane) (23), pour lesquels on a utilisé les oligomères suivants :

(A) 

et

(B) 

La réaction qui se fait par élimination de diméthylamine aboutit à :



On a également préparé par cette méthode des poly(ester-séq-ester) en faisant réagir des prépolymères polyesters terminés les uns par des groupes hydroxyles, les autres par des groupes chlorures d'acides (24).

La deuxième méthode, bien que moins rigoureuse, est cependant la plus utilisée des deux. On a notamment couplé par cette méthode des oligomères polyamides par un diisocyanate, ou encore un polyester diol et un polyéther diol par un diisocyanate (25).

Ces différents types de synthèse de copolycondensats séquencés peuvent en outre être mis en oeuvre selon différentes techniques de polycondensation :

- en masse à haute température
- en solution
- en interfaciale

La première technique présente l'inconvénient d'être effectuée à haute température, ce qui entraine des risques de dégradations et de réaction parasites.

Les deux autres techniques présentent moins d'inconvénients puisque la température de réaction est moins élevée et la contribution des réactions secondaires moins importante. Cependant, elles demandent de grosses quantités de solvants au niveau industriel.

I.2.2.- Intérêt et structure des copolycondensats séquencés

Les copolycondensats séquencés sont en général caractérisés par un grand nombre de séquences de faibles masses molaires (600 à 3000). Leur structure à l'état solide peut présenter les mêmes caractéristiques que celles des copolymères séquencés de type vinylique, à savoir soit une incompatibilité complète des séquences, soit une incompatibilité plus ou moins élevée qui peut être presque totale et pour laquelle on observe en général l'existence de nodules de séquences rigides noyées dans une matrice de séquences souples (4). On dit alors qu'il y a ségrégation de phase.

Des produits de ce type sont commercialisés dans différents domaines, c'est le cas du "Lycra", fibre élastomérique de type "Spandex", c'est à dire à base de polyuréthane, préparé par DU PONT DE NEMOURS, du "Hytrel", poly-(ester-séq-éther) qui trouve de nombreuses applications en particulier dans le domaine des tuyaux souples.

Très souvent, quand il y a pour ces produits ségrégation de phases, on retrouve dans le copolycondensat séquencé une "superposition" des propriétés de chacune des séquences, non seulement des caractéristiques fondamentales (points de transition de chacune des séquences retrouvés dans le copolycondensat) mais aussi des caractéristiques d'emploi. Ainsi, la séquence souple peut amener des propriétés élastomériques et la séquence rigide, par les nodules qu'elle forme, une véritable réticulation physique constituant une "vulcanisation" thermoréversible. De plus, un tel composé

peut servir de "liant" entre des matériaux incompatibles et permettre la constitution d'un alliage, ou entre un matériau de base (polyamide, polyester) et un additif macromoléculaire ou non dont il assurera la permanence dans l'ensemble. Cette utilisation a été mise à profit pour conférer certaines propriétés telles que l'antistaticité par exemple.

Notre étude étant consacrée à des polymères séquencés réunissant à la fois des structures éther et amide, nous allons développer plus particulièrement les généralités relatives à cette classe de composés.

I.3.- LES POLY(ETHER-SEQ-AMIDE)

I.3.1.- Différents types de synthèses

Les différentes synthèses qui ont été utilisées pour préparer des poly(éther-séq-amide) se différencient essentiellement par la nature des liaisons entre les séquences, puisque l'on trouve citées dans la littérature des liaisons par fonctions amide, uréthane, urée et ester.

I.3.1.a - Liaisons amides

Le couplage d'oligomères polyamides et d'oligomères polyéthers par liaisons amides est le type de synthèse le plus utilisé jusqu'à présent. De très nombreux brevets ont été déposés sur ce sujet, notamment par les firmes I.C.I., TORAY INDUSTRIES, TEIJIN Ltd, ASAHI KASEI KKK.

Le principe consiste à préparer des oligomères polyéthers à groupements terminaux diamines ou diacides et à les faire réagir sur des oligomères polyamides à extrémités diacides ou diamines, ou encore à polymériser ces polyamides en présence de ces polyéthers.

Les séquences polyéthers diamines sont préparées par cyanoéthylation de polyéther $\omega.\omega'$dihydroxy et réduction des groupes nitriles terminaux ainsi obtenus. Les séquences polyéthers $\omega.\omega'$dicarboxyliques sont préparées

par cyanoéthylation de polyéthers ω.ω'dihydroxy et hydrolyse des groupes nitriles terminaux obtenus (26),(27).

On a ainsi préparé un copolymère séquencé en faisant réagir un poly(oxyéthylène)ω.ω'diamine de masse moléculaire 1000, avec un polyamide 6.6 à extrémités réactives diacides. Cette réaction s'effectue à 270°C sous vide, sans catalyseur (28). D'autres exemples de ce type sont cités dans la littérature des brevets (29),(30),(31).

Le procédé le plus fréquemment cité consiste à amorcer la polymérisation d'un lactame (ε caprolactame par exemple) par les fonctions terminales d'un oligomère polyéther (32),(33),(34),(35).

Nous avons également relevé un procédé légèrement différent des précédents qui consiste à préparer le diester d'un phosphate de bis [poly-(oxyéthylène)ω carboxylique]

$$HOOC\text{-}(CH_2\text{-}O)_n\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}\text{-}(O\text{-}CH_2)_n\text{-}COOH$$

et à faire réagir ce produit sur un mélange d'hexaméthylène diamine et d'ε caprolactame. Un tel produit présente certaines propriétés physiques dues à la présence du groupe phosphate (36).

I.3.1.b - Liaisons uréthane ou urée

Certains auteurs ont préféré utiliser comme laisons entre les séquences des fonctions uréthane ou urée.

Ainsi, on prépare un poly(éther-séq-amide) en faisant réagir un poly(oxyéthylène)ω.ω'bischloroformiate mélangé à du butanedichloroformiate sur du chlorure d'adipyle et de la pipérazine (37), le polyéther bischloroformiate étant préparé par action du phosgène sur un poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy. La réaction se fait en solution.

On a également décrit la préparation d'un poly(éther-séq-amide) par réaction entre un poly(oxyéthylène) ω.ω'diisocyanate et un polyamide aromatique diamine (38) en milieu solvant, ou en préparant "in situ" la séquence polyamide diamine en présence de polyéther diisocyanate (39).

I.3.1.c - Liaisons esters

Ce type de synthèse est très peu utilisé jusqu'à présent ; nous n'avons relevé dans la littérature que deux exemples (40),(41).

Le premier brevet (40) propose de faire réagir un diacide gras de type dimère en C 36 ("Empol" d'UNILEVER EMERY) avec une diamine (diamino éthane par exemple). Puis, une fois que l'on a obtenu des oligomères polyamides de masses molaires suffisamment élevées, d'ajouter un poly(oxyéthylène) ω.ω'dihydroxy en quantité voulue, sans catalyseur. La réaction s'effectue vers 250°C, sans solvant.

Le deuxième brevet (41) préconise de faire réagir un polyamide 6 diacide avec un poly(oxyéthylène) ω.ω'dihydroxy en présence d'acide paratoluène sulfonique, pendant 4 heures à 250°C, sous courant d'azote.

I.3.2.- Structure, propriétés, utilisation

La littérature étant essentiellement constituée de brevets, nous n'avons que peu de renseignements sur la structure des produits qui ont été réellement préparés.

Il est à noter que, jusqu'ici, les poly(éther-séq-amide) ont toujours été utilisés en mélange avec d'autres polymères (polyamides ou polyesters) et jamais seuls.

Leur intérêt essentiel semble être leur antistaticité due au caractère hydrophile de la séquence polyéther. Cependant, on leur reproche de ne plus présenter les propriétés mécaniques des polyamides. Cela peut s'expliquer par le fait que les masses molaires atteintes par les différents procédés semblent faibles.

D'autre part, il est certain que les séquences polyéthers apportent au polyamide un assouplissement non négligeable et il est permis de penser que la réalisation de poly(éther-séq-amide) dans lesquels les séquences polyéthers auraient une masse molaire adéquate permettrait d'accéder à des pseudos élastomères, ou tout au moins à des polyamides souples. Ceci aurait l'avantage de conférer à ces matériaux une flexibilité permanente. Ce caractère devrait d'ailleurs exister à la fois chez le copolymère séquencé et chez les polyamides additionnés de ce copolymère puisque la masse molaire élevée de cet additif et la compatibilité d'une des phases avec le matériau ainsi plastifié assurerait la permanence du traitement. La plastification par un poly(éther-séq-amide) peut d'ailleurs s'appliquer non seulement aux polyamides mais à tous les matériaux compatibles avec eux.

Parmi ces différents procédés celui qui utilise les liaisons esters semble le plus intéressant du point de vue économique car on peut utiliser les polyéthers $\omega.\omega'$dihydroxy commerciaux, sans leur faire subir les différents traitements destinés à transformer les groupes hydroxyles en amines, acides ou isocyanates, traitements relativement coûteux.

Cependant, les valeurs des masses molaires relevées dans la littérature pour ceux des composés préparés suivant ce procédé et dont la structure est définie de façon certaine (40),(41) ne semblaient pas être assez élevées pour leur permettre d'être employés seuls, c'est à dire autrement que dans des alliages.

Notre premier objectif fut donc de rechercher si par un choix de conditions optimales on pouvait obtenir par ce procédé des produits ayant des masses molaires suffisamment élevées pour constituer en eux-mêmes un matériau.

II - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES OLIGOMERES

II.1.- SYNTHESE ET CARACTERISATION D'OLIGOMERES POLYAMIDES

Le but de notre étude étant de modifier les caractéristiques du polyamide 11 et en particulier de diminuer sa rigidité, nous nous sommes limités à la synthèse d'oligomères de polyamide 11 possèdant différents types de groupements terminaux.

II.1.1.- Méthodes de préparation du polyamide 11

La méthode de préparation du polyamide 11 a été décrite par AELION (42). Il s'agit d'une polycondensation qui peut être réalisée soit à l'état fondu, soit en solution. Nous avons pour notre part utilisé la méthode de polycondensation à la fusion qui a été choisie par la Société ATO Chimie pour réaliser le polyamide 11 qu'elle commercialise sous le nom de "Rilsan".

Le monomère, préparé également par ATO Chimie, est l'acide amino-11 undécanoïque. Ce monomère possède deux groupements réactifs $-NH_2$ et -COOH trop distants l'un de l'autre pour réagir dans la même molécule et former un cycle. La polycondensation est donc intermoléculaire et aboutit à un polymère de structure :

$$H \left[HN-(CH_2)_{10}-C(=O) \right]_n OH$$

où n est le degré de polymérisation.

Cette réaction de déshydratation s'effectue sans catalyseur. Le monomère est fondu et maintenu à une température telle que le polymère formé reste à l'état fondu. La durée de réaction est fonction de la masse molaire désirée lorsqu'on n'utilise pas de limitateur de chaines.

Ce type de polyamides a été très étudié dans les laboratoires de l'ESPCI de Paris par CHAMPETIER et ses collaborateurs (43),(44),(45),(46).

Nous avons pour notre part réalisé des oligomères polyamides 11 à extrémités réactives bien déterminées et ayant des masses molaires les plus voisines possibles des valeurs choisies à l'avance. Pour cela, nous avons utilisé la technique dite de "limitation de chaines".

II.1.2.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 à extrémités réactives

La synthèse d'oligomères polyamides 11 à extrémités réactives s'effectue par polycondensation en masse de l'acide amino-11 undécanoïque en présence d'un composé appelé limitateur de chaines, dont la nature varie selon le type d'extrémités réactives désirées.

La quantité de limitateur de chaines à utiliser dépend de la masse molaire des oligomères que l'on veut obtenir. Le calcul suivant est valable dans le cas d'un limitateur difonctionnel. Nous utiliserons comme limitateur un diacide ou une diamine selon que l'oligomère désiré devra être à terminaisons diacides ou diamines.

Considérons une polycondensation de type :

$$n\ A\text{-}A + n\ B\text{-}B \longrightarrow \sim A'\text{-}A'\text{-}B'\text{-}B' \sim$$

ou :

$$n\ A\text{-}B \longrightarrow \sim A'\text{-}B'\text{-}A'\text{-}B' \sim$$

$\overline{x}_n$, degré de polymérisation moyen en nombre, est la moyenne des degrés de polymérisation des diverses chaines, c'est à dire du nombre de motifs A'B' que chacune d'elles renferme.

Na = nombre initial de groupes fonctionnels A

Nb = nombre initial de groupes fonctionnels B

Posons $q = \frac{Na}{Nb}$ et supposons que B soit en excès, alors q est inférieur à 1

Au temps t = 0 le nombre d'unités structurales est :

$$No = \frac{Na + Nb}{2} = Na \frac{(1 + \frac{1}{q})}{2}$$

Le nombre d'extrémités de chaines est égal au nombre de groupes fonctionnels A et B n'ayant pas réagi.Donc, à l'instant t il y a N molécules, soit 2 N groupes fonctionnels. De plus, Na(1 - p) et Nb- Nap sont respectivement le nombre de groupes A et le nombre de groupes B n'ayant pas réagi.

Il vient donc :

$2 N = Na (1 - p) + Nb - Nap$ ou

$$2 N = Na (1 + \frac{1}{q} - 2 p)$$

On obtient le degré de polymérisation moyen en nombre $\bar{x}_n$ en écrivant que :

$$\bar{x}_n = \frac{No}{N} = \frac{\frac{Na}{2} (1 + \frac{1}{q})}{\frac{Na}{2} (1 + \frac{1}{q} - 2 p)} \qquad (II.1)$$

soit : $$\bar{x}_n = \frac{1 + q}{1 + q - 2 pq}$$

Si p tend vers 1, c'est à dire si la réaction tend à être totale, $\bar{x}_n \longrightarrow \frac{1 + q}{1 - q}$, valeur que $\bar{x}_n$ ne pourra pas dépasser (on vérifie d'ailleurs que si la stoechiométrie est assurée, c'est à dire q = 1, alors $\bar{x}_n \longrightarrow \infty$ quand $p \longrightarrow 1$). La relation (II.1) qui donne la valeur de $\bar{x}_n$ par rapport au motif monomère A'B' permet donc de déterminer l'excès de groupes terminaux à apporter par le limitateur de chaines pour obtenir une valeur de $\bar{x}_n$ donnée.

Dans le cas d'un limitateur monofonctionnel (monoacide pour obtenir des oligomères monoacides, et monoamine pour des oligomères

monoamines) le calcul est différent.

En effet, si Na et Nb sont encore les nombres initiaux de groupes fonctionnels A et B, et si $q = \frac{Na}{Nb} > 1$, ce qui suppose B en excès, il y a au temps t = 0 un nombre d'unités structurales No tel que :

$$No = \frac{Na + Nb + (Nb - Na)}{2}$$

où (Nb - Na) représente le nombre d'extrémités non réactives du limitateur de chaines au temps t = 0.

Donc il vient :

$$No = Nb$$

Au temps t le nombre de chaines étant N, il y a à ce moment :

Na (1 - p) groupes A n'ayant pas réagi
Nb - Nap groupes B n'ayant pas réagi
(Nb - Na) extrémités non réactives

où p est la fraction de A n'ayant pas réagi à l'instant t.

$$N = \frac{Na(1 - p) + Nb - Nap + (Nb - Na)}{2}$$

$$N = \frac{2\ Nb - 2\ Nap}{2}$$

$$N = Nb - Nap = Na\ (\frac{1}{q} - p)$$

On obtient donc $\bar{x}_n$:

$$\bar{x}_n = \frac{\frac{Na}{q}}{Na\ (\frac{1}{q} - p)} = \frac{1}{1 - qp}$$

Lorsque $p \longrightarrow 1 \quad \bar{x}_n \longrightarrow \frac{1}{1 - q}$

(on vérifie encore que pour le rapport stoechiométrique, q = 1 et $\overline{x}_n \rightarrow \infty$).

Il suffit donc dans ce cas également de fixer x_n pour obtenir $q = \frac{Na}{Nb}$, et connaitre la quantité de limitateur de chaines à utiliser.

Nous avons, par application de cette méthode, synthétisé des oligomères de polyamide 11 à extrémités réactives variées :

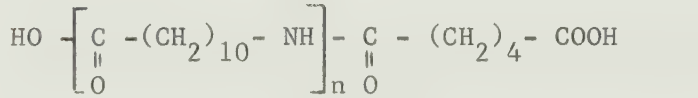
- diacides
- diamines
- monoacides
- monoamides
- mono- et diesters
- inertes chimiquement

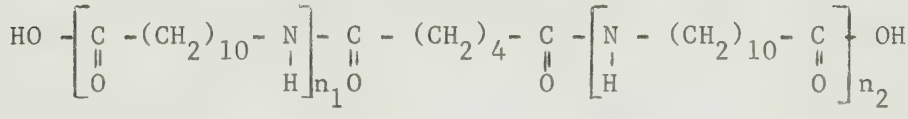
Les masses molaires de ces oligomères sont généralement comprises entre 800 et 5000.

II.1.2.a - Oligomères polyamides 11 mono et diacides

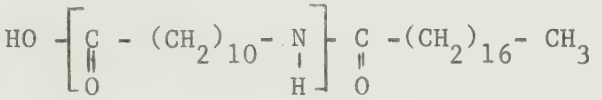
Nous avons utilisé l'acide adipique comme limitateur de chaines pour obtenir le polyamide diacide et l'acide stéarique pour obtenir le polyamide monoacide.

Compte tenu du fait que, dans le cas du limitateur diacide, celui-ci peut se placer à un endroit quelconque de la chaine, les structures suivantes peuvent être obtenues :





Pour le polyamide obtenu en présence de limitateur monoacide, une seule structure peut être obtenue :



Il est important d'utiliser des limitateurs de chaines à haut point d'ébullition et difficiles à sublimer.

Les produits obtenus ont des masses molaires très proches des valeurs attendues. Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale.

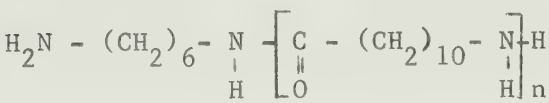
II.1.2.b - Oligomères polyamides 11 mono et diamines

Les limitateurs de chaines utilisés pour ces produits sont respectivement l'hexaméthylène diamine pour le polyamide diamine et la dodécylamine pour le polyamide monoamine.

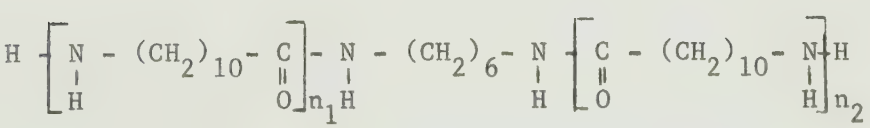
Ce produits se sublimant facilement nous avons été contraints de réaliser la synthèse des oligomères en deux étapes.

Nous avons d'abord préparé un prépolymère en autoclave. Cette étape permet de faire réagir le limitateur de chaines sans risques de pertes et de préparer des oligomères de très faibles masses molaires qui sont ensuite repris dans un réacteur de verre et chauffés plusieurs heures à 250°C sous courant d'azote.

Les produits formés sont de formules générales :



et



pour le polyamide diamine, et :

$$H_3C-(CH_2)_{11}-\underset{H}{N}-\left[\underset{O}{C}-(CH_2)_{10}-\underset{H}{N}\right]_n-H$$

pour le polyamide monoamine.

II.1.2.c - Oligomères polyamides 11 mono et diesters

Plusieurs séries d'essais ont été menées afin d'accèder à ces oligomères, notamment aux diesters.

La synthèse se fait en deux étapes :

- réalisation d'un oligomère mono ou diacide
- estérification de cet oligomère.

L'estérification des oligomères mono ou diacides peut être effectuée soit en solution, soit en masse à la fusion du polyamide.

* Estérification en solution

Les solvants du polyamide 11 étant en nombre limité, nous avons choisi de réaliser l'estérification en utilisant comme solvant l'alcool devant réagir sur le polyamide. Nous avons ainsi réalisé des esters butyliques et benzyliques en travaillant respectivement dans le butanol-1 et l'alcool benzylique au reflux de ces solvants.

Il est à noter que dans le cas du butanol, nous avons dû ajouter du chlorure de lithium pour permettre la dissolution du polyamide (47). De toute façon, sa solubilité n'excède pas 20 g par litre de butanol chaud pour une concentration en LiCl de 20 g par litre également. La solubilité du polyamide 11 dans l'alcool benzylique est plus grande à chaud.

Nous avons utilisé comme catalyseur le tétrabutylorthotitanate $Ti(OBu)_4$. Les rendements en esters formés sont de l'ordre de 97 %, et aucune dégradation des chaines polyamides n'a été constatée.

Notons que l'utilisation d'acides forts comme catalyseurs (H_2SO_4, H_3PO_4, acide paratoluène sulfonique) même en très faible quantité, entraine une dégradation des chaines oligomériques.

* Estérification en masse

Nous avons également réalisé des esters d'oligomères polyamides en travaillant sans solvant à la fusion du polymère, au reflux de l'alcool.

Nous avons ainsi synthétisé des esters à base d'éthylène glycol, diéthylène glycol et triéthylène glycol, en mettant en réaction le polyamid diacide et un large excès de glycol, en travaillant à 220°C, au reflux du glycol, puis en distillant sous pression réduite le glycol excédentaire. Il est à noter que l'on forme plus facilement un copolymère poly(amide-séq-glycol) qu'un diester, comme le prouvent les résultats du tableau II.1, obtenus avec l'éthylène glycol.

Essai	$Ti(OBu)_4$ % en masse par rapport au polyamide	Durée de chauffage à pression atm. (h)	Durée de chauffage sous 0,1 Torr (h)	$[COOH]$ $meqH^+/g$	Taux de conversion % de $[COOH]$ consommés	$[\eta]$ à 25°C m-crésol
1	0	1	0	0,432	55	0,21
2	0	2	0	0,204	79	0,28
3	0	1	1/2	0,213	78	0,37
4	0	2	1/2	0,150	84	0,39
5	0	2	2	0,144	85	0,55
6	0	5	2	0,066	93	0,68
7	0,1	1	0	0,168	83	0,26
8	0,1	5	2	0,025	98	1,76
Polyamide diacide				1,0		0,19

Tableau II.1

On peut constater d'après ce tableau que la présence de catalyseur favorise l'estérification. D'autre part, on remarque que la durée de chauffage sous vide influe énormément sur la viscosité intrinsèque (réalisée à 25°C dans le m-crésol) ; en fait, il semble nécessaire, si on veut éviter une poursuite de la polycondensation pendant l'élimination du glycol, de limiter au maximum le temps de mise sous vide. Cependant, il faudra alors éliminer par un autre moyen le glycol en excès, ce qui peut poser quelques problèmes.

Compte tenu de ces résultats, nous avons préparé dans les mêmes conditions l'ester benzylique du polyamide diacide (tableau II.2).

Essai	$Ti(OBu)_4$ % par rapport au polyamide	Durée de chauffage à pres.atm. (h)	Durée de chauffage sous 0,1 Torr (h)	COOH $meqH^+/g$	Taux de conversion % de COOH consommé	$[\eta]$ à 25°C dans m-crésol
1	0,1	2	1/2	0,232	76	0,21
2	0,1	4	1/2	0,122	88	0,20
3	0	2	1/2	0,262	73	0,20
4	0	4	1/2	0,130	87	0,22
5	0	6	1/2	0,065	95	0,21
Polyamide diacide				0,963		0,20

Tableau II.2

On constate dans ce cas que le catalyseur n'est pas nécessaire et qu'il n'y a aucune modification des longueurs de chaines oligomères. On peut donc penser que le catalyseur intervient beaucoup plus lors de la transestérification que l'on observe avec la polycondensation du polyamide avec l'éthylène glycol, que pour l'estérification.

Nous avons enfin préparé un diester butylique en faisant réagir le polyamide diacide avec du tétrabutylorthotitanate, en respectant la stoechiométrie BuO- et -COOH, à la fusion du polyamide. Nous avons obtenu des rendements d'estérification supérieurs à 95 %, sans noter de dégradation du polyamide, ni augmentation notable de la viscosité. Cependant, dans

tous les essais réalisés avec $Ti(OBu)_4$ comme réactif d'estérification, la viscosité intrinsèque est légèrement supérieure à celle des mêmes produits obtenus en solution, ce qui pourrait indiquer la présence de couplage d'oligomères par le titane, nous n'avons pas pu le déterminer avec précision

II.1.2.d - Oligomères polyamides sans extrémités réactives

Cette synthèse se fait également en deux étapes :

- préparation d'un polyamide monoacide
- réaction de cet oligomère sur une amine lourde (dodécylamine)

La deuxième étape se fait à la fusion du polyamide avec un léger excès d'amine. Le produit après broyage est lavé pour éliminer les traces d'amines. On obtient un produit ne présentant que de faibles traces de $-NH_2$ et -COOH.

II.1.3.- Caractérisation des oligomères polyamides

II.1.3.a - Dosage des groupements terminaux

Les groupements terminaux fonctionnels des oligomères polyamides sont de trois types :

- acides carboxyliques
- amines
- esters

* Dosage des -COOH

Nous avons utilisé une méthode potentiométrique mise au point par CONIX (48). Elle consiste à dissoudre le polyamide dans de l'alcool benzylique chaud. La solution chaude étant titrée potentiométriquement avec une solution 0,1N ou 0,01N d'hydroxyde N tétrabutylammonium en solution dans un mélange méthanol-propanol. La précision de la méthode a été estimée à 3 % par CONIX. Ceci semble vérifié pour des produits de masses molaires comprises entre 800 et 5000, ce qui correspond aux échantillons préparés.

* Dosage des NH_2

La méthode utilisée est celle de WALTZ et TAYLOR (49). Elle consiste à dissoudre le polyamide dans le phénol à 50°C et à doser la solution obtenue par une solution éthanolique 0,1 N d'acide perchlorique soi par emploi d'indicateur coloré (bleu de Thymol), soit par conductimétrie. La précision de la méthode est de 3 % dans le domaine de masses molaires déterminées.

* Dosage des esters

Nous avons mis au point une méthode de dosage par chromatographie qui permet de doser les esters d'alcools assez légers, tels que l'alcool butylique primaire.

Le principe consiste à saponifier totalement le polyamide estérifié en chauffant une solution de ce produit dans l'alcool benzylique au reflux, en présence de potasse, puis à distiller le butanol ou l'alcool lége libéré ainsi que 10 cm3 d'alcool benzylique, et à injecter cette solution avec un étalon interne, dans un chromatographe en phase gazeuse.

Cette méthode nécessite la réalisation d'un appareillage de reflux distillation à très faible volume mort afin de limiter au maximum les pertes de butanol en cours de distillation. Nous avons utilisé le n-heptane comme étalon interne.

Les résultats obtenus, notamment avec les esters butyliques, ont montré une bonne concordance entre le rendement en consommation des groupes acides et le rendement en apparition de groupes esters. La précision de la méthode a été estimée à 5 %.

II.1.3.b - Détermination des masses molaires par chromatographie sur gel perméable (GPC) et viscosimétrie

* G.P.C.

L'étude des oligomères polyamides par chromatographie d'exclusion encore appelée chromatographie sur gel perméable (G.P.C.) a été réalisée au Centre de Recherches SNPA de Lacq, par l'équipe de MM. PANARIS et PRECHNER. Les produits ont été dissous dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) à 103°C avec une concentration d'environ 1 %. Les solutions ont été injectées dans un appareil à chromatographie par perméation de gel conçu par SNPA et travaillant dans les conditions suivantes :

- 6 colonnes garnies de Styragel
- solvant : HMPT à 103°C
- débit : 1,5 ml/mn
- concentration : 1 %

Le jeu de colonnes est étalonné pour le polyamide.

Les travaux ont porté essentiellement sur les oligomères diacides qui sont les plus importants dans l'étude ultérieure.

Nous avons obtenu les résultats reportés sur le tableau II.3, qui nous ont permis d'établir des comparaisons avec les résultats des dosages de groupements terminaux :

Essai	$\overline{Mn}$ GPC	$\overline{Mw}$ GPC	I	$\overline{Mn}$ dosages COOH	$[\eta]$
1	2075	3620	1,74	2090	0,20
2	4480	8500	1,9	4540	0,40
3	8050	14830	1,84	8100	0,65
4	11380	23300	2,05	11500	0,80
5	14500	27500	1,9	14800	0,90

Tableau II.3

On note une très bonne concordance entre les résultats obtenus par GPC et par dosages de groupements terminaux.

Il est intéressant de noter également que la technique de limitation de chaines permet d'obtenir des polyamides de polydispersité relativement peu élevée (1,7 à 2).

* Viscosimétrie

Nous avons effectué les déterminations de viscosités intrinsèques des oligomères polyamides dans le m-crésol à 25°C.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de développer l'exploitation des résultats des mesures de viscosité au-delà de la simple détermination de $[\eta]$.

Comme on le sait $[\eta]$ est obtenu par extrapolation de la droite représentant les variations de la viscosité réduite en fonction de C, la relation généralement proposée pour représenter ces variations étant :

$$\frac{\eta \text{ spé}}{C} = [\eta] + k' [\eta]^2 C \qquad (1) \qquad \text{dans laquelle } \eta \text{ spé} = \frac{\eta - \eta o}{\eta o}$$

ηo étant relatif au solvant pur et η à une solution du polymère à la concentration C.

On peut également déterminer $[\eta]$ en extrapolant, à dilution infinie les variations linéaires de la viscosité inhérente $\frac{1}{C} \text{Ln} \frac{\eta}{\eta o}$ en fonction de la concentration C selon la relation :

$$\frac{1}{C} \text{Ln} \frac{\eta}{\eta o} = [\eta] - k''[\eta]^2 C \qquad (2)$$

La relation (1) dite équation de HUGGINS (50) et la relation (2) de KRAMER MEAD et FUOSS (51),(52) sont telles que :

$$k' + k'' = \frac{1}{2} \qquad (3)$$

Il semble que la méthode graphique de détermination de $[\eta]$ qui donne les meilleurs résultats soit celle qui consiste à porter simultanément les viscosités spécifique réduite ($\frac{\eta spé}{C}$) et inhérente ($\frac{1}{C} Ln \frac{\eta}{\eta o}$) en fonction de la concentration (53). Nous avons appliqué cette méthode pour toutes nos mesures de viscosité (voir l'exemple reporté sur la courbe II.1).

Nous avons constaté que dans le cas des oligomères polyamides diacides la constante k' de HUGGINS de la relation (1) croît en fonction de la masse molaire du polymère. Nous avons tracé la courbe $k' = f(\overline{x}_n)$ (II.3 à partir des données de la courbe II.2 ($\frac{\eta spé}{C}$ en fonction de C pour des polyamides de différentes masses molaires), $\overline{x}_n$ étant le degré de polymérisation moyen en nombre ; en écrivant que $k' = \frac{P}{[\eta]^2}$, où P est la pente de la courbe $\frac{\eta spé}{C} = f(C)$ pour une masse molaire donnée.

Cette courbe est une droite pour des valeurs de $\overline{x}_n$ supérieures à 10. L'indice de polydispersité $\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$ reste compris pour tous les produits préparés entre 1,7 et 2 et ne semble pas jouer de rôle dans cette relation. On peut donc penser que dans le cas des polyamides 11 diacides en solution dans le m-crésol, la constante k' est fonction de la longueur des chaines polymériques.

D'autre part, si on trace la courbe $[\eta] = f(\frac{\eta spé}{C})$ (courbe II.4) ($\frac{\eta spé}{C}$ étant mesurée pour une valeur de C = 0,5 g/100 cm3), on trouve également une droite pour des valeurs de $[\eta]$ supérieures à 0,4, ce qui correspond, là aussi, à des valeurs de $\overline{Mn}$ supérieures à 4500. Cette relatio qui peut s'écrire, pour $[\eta] > 0,4$:

$$[\eta] = 0,66 \frac{\eta spé}{C} + 0,12 \qquad (4)$$

en considérant C = 0,5 g/100 cm3 de m-crésol, à 25°C, peut être utile pour déterminer $[\eta]$ par un seul point dans le cas de contrôle de routine sur des polyamides diacides de masses molaires supérieures à 4500.

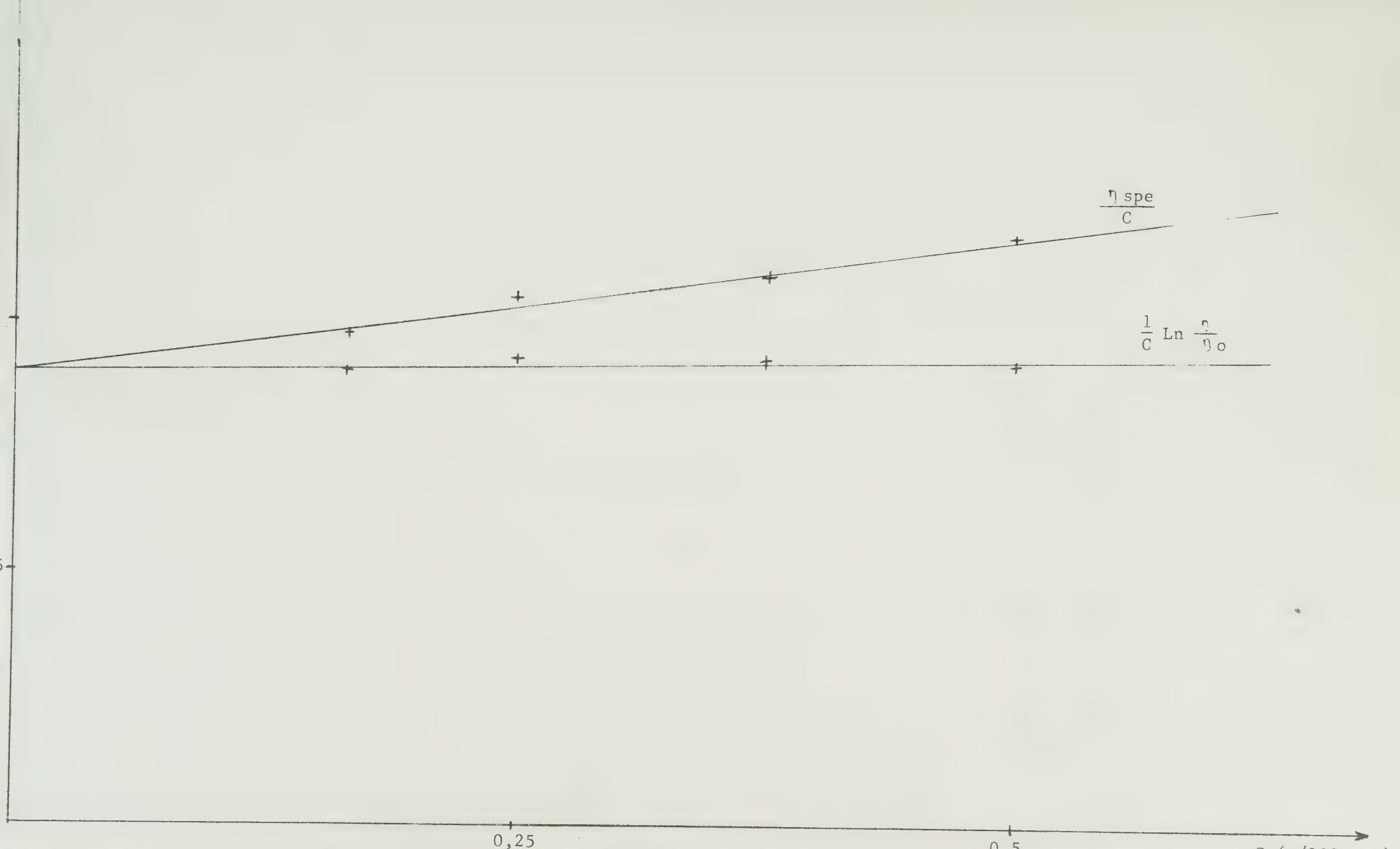


Figure II.1 - Détermination de la viscosité intrinsèque par double extrapolation des variations de $\frac{\eta spe}{C}$ et η inh en fonction de C pour un polyamide 11 diacide de masse $\overline{Mn}$ = 14500.

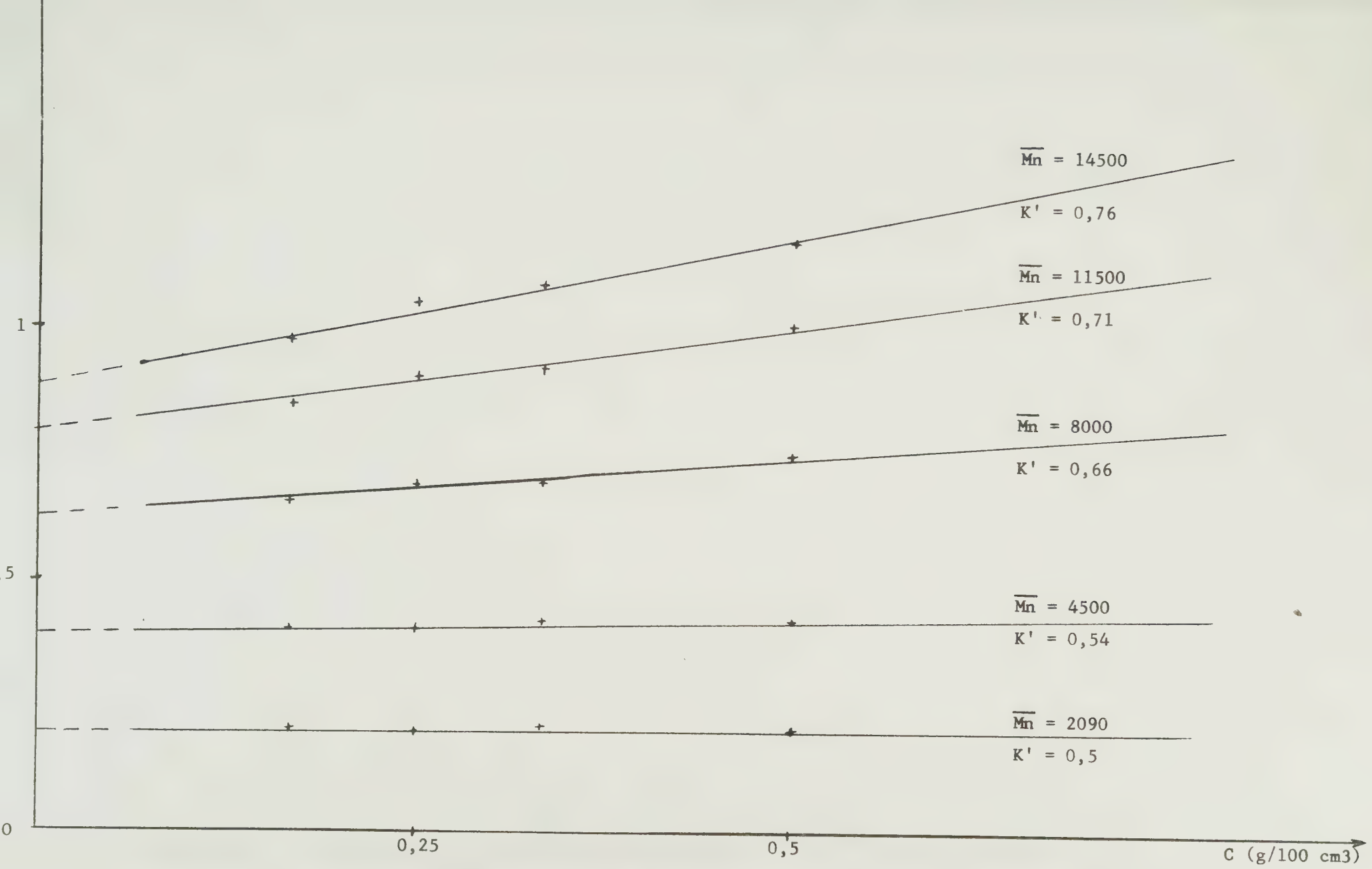


Figure II.2 - Variations de $\frac{\eta spe}{C}$ en fonction de C pour différents oligomères polyamides diacides.

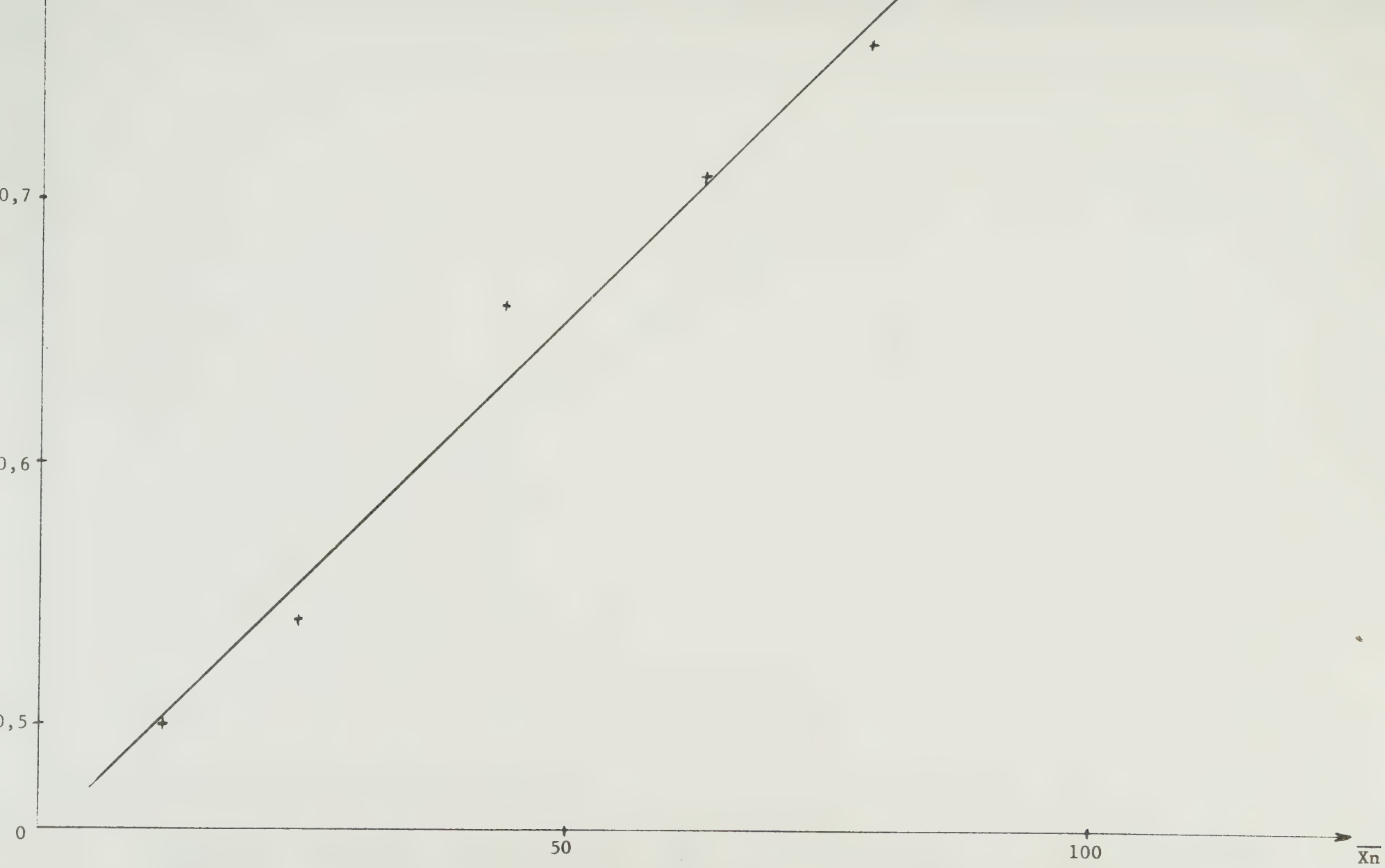


Figure II.3 - Variations de k' en fonction de $\overline{Xn}$ dans le cas des oligomères polyamides 11.

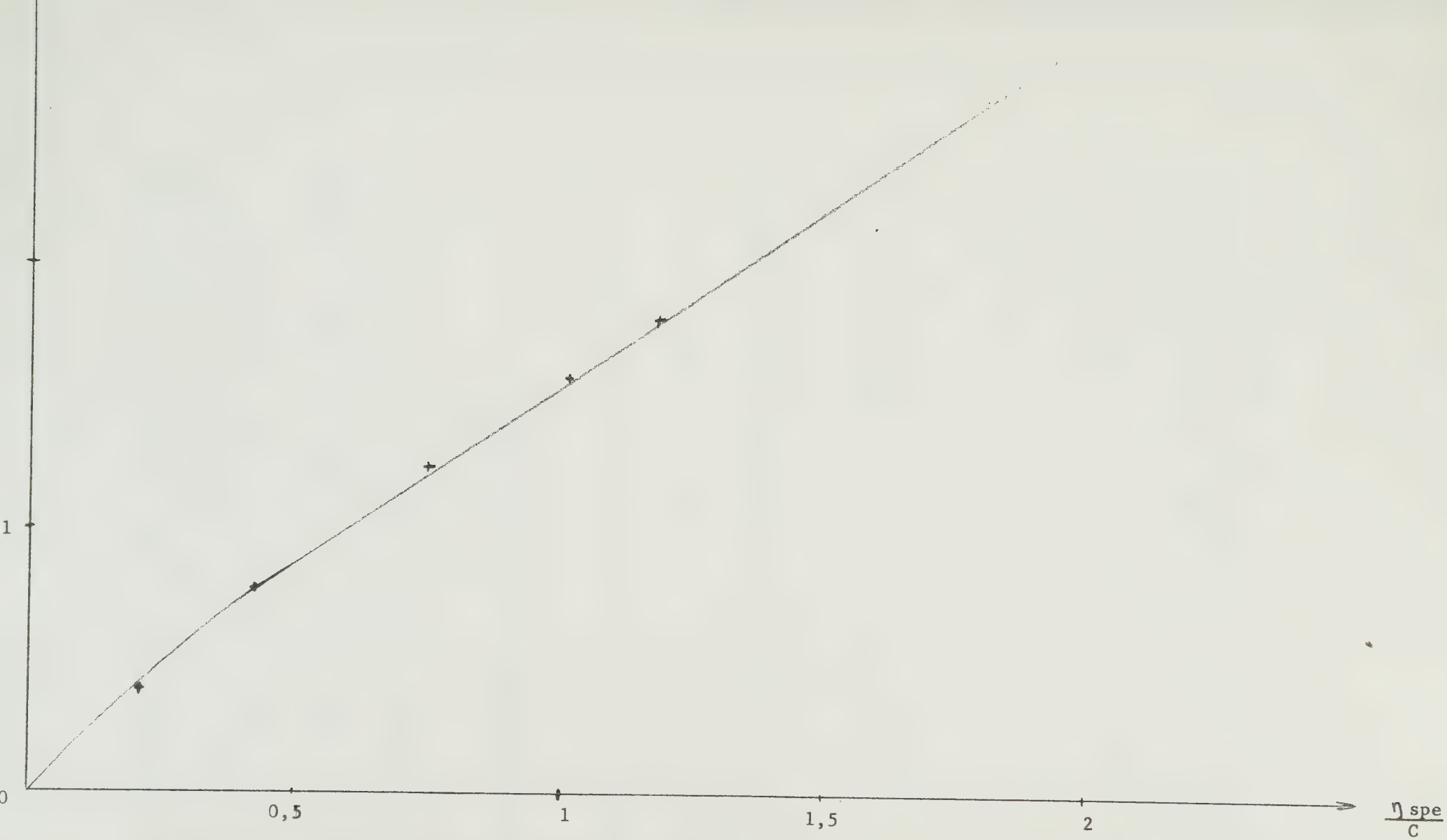


Figure II.4.- Variation de $[\eta]$ en fonction de $\frac{\eta\ spe}{C}$ (C = 0,5 g/100 cm3) pour les oligomères polyamides 11 diacides.

En conclusion, l'étude des produits par GPC, faite dans le HMPT, jointe à cette étude viscosimétrique, nous a permis de définir une relation entre la masse moléculaire moyenne en poids $\overline{Mw}$ et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ mesurée dans le m-crésol à 25°C. Nous attirons l'attention sur le fait que cette relation nous permet de relier les viscosités mesurées dans le m-crésol aux valeurs qu'aurait la masse molaire des échantillons dans le HMPT à 110°C. Cependant, l'état physique des deux chaines étant très probablement différent dans les deux milieux, nous ne pouvons pas déduire des valeurs de K et α obtenues des renseignements sur la structure.

Nous avons tracé la courbe $\text{Ln}[\eta] = f(\text{Ln}\ \overline{Mw})$ (courbe II.5) pour les différents polyamides diacides. Nous avons obtenu une droite de pente $\alpha = 0,78$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}K = -8,01$.

Ceci nous permet d'établir pour les oligomères polyamides diacides une relation de type MARK-HOUWINK entre $[\eta]$ et $\overline{Mw}$ (54),(55) :

$$[\eta] = 3,33.10^{-4}\ \overline{Mw}^{0,78} \qquad (5)$$

Cette relation étant vérifiée pour des valeurs de $\overline{Mw}$ comprises entre 3500 et 27500.

II.1.3.c - <u>Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique</u>

* <u>Analyse thermique différentielle (ATD)</u>

Nous avons étudié par ATD les différents oligomères polyamides diacides que nous avons préparés (voir figures II.6).

Nous avons pu observer que le point de fusion (PF) variait dans le même sens que la masse molaire jusqu'à une valeur limite et que le point de transition vitreuse (TG) n'était apparent qu'à partir de $\overline{Mn} \geqslant 4500$, comme le montrent les résultats reportés dans le tableau II.4.

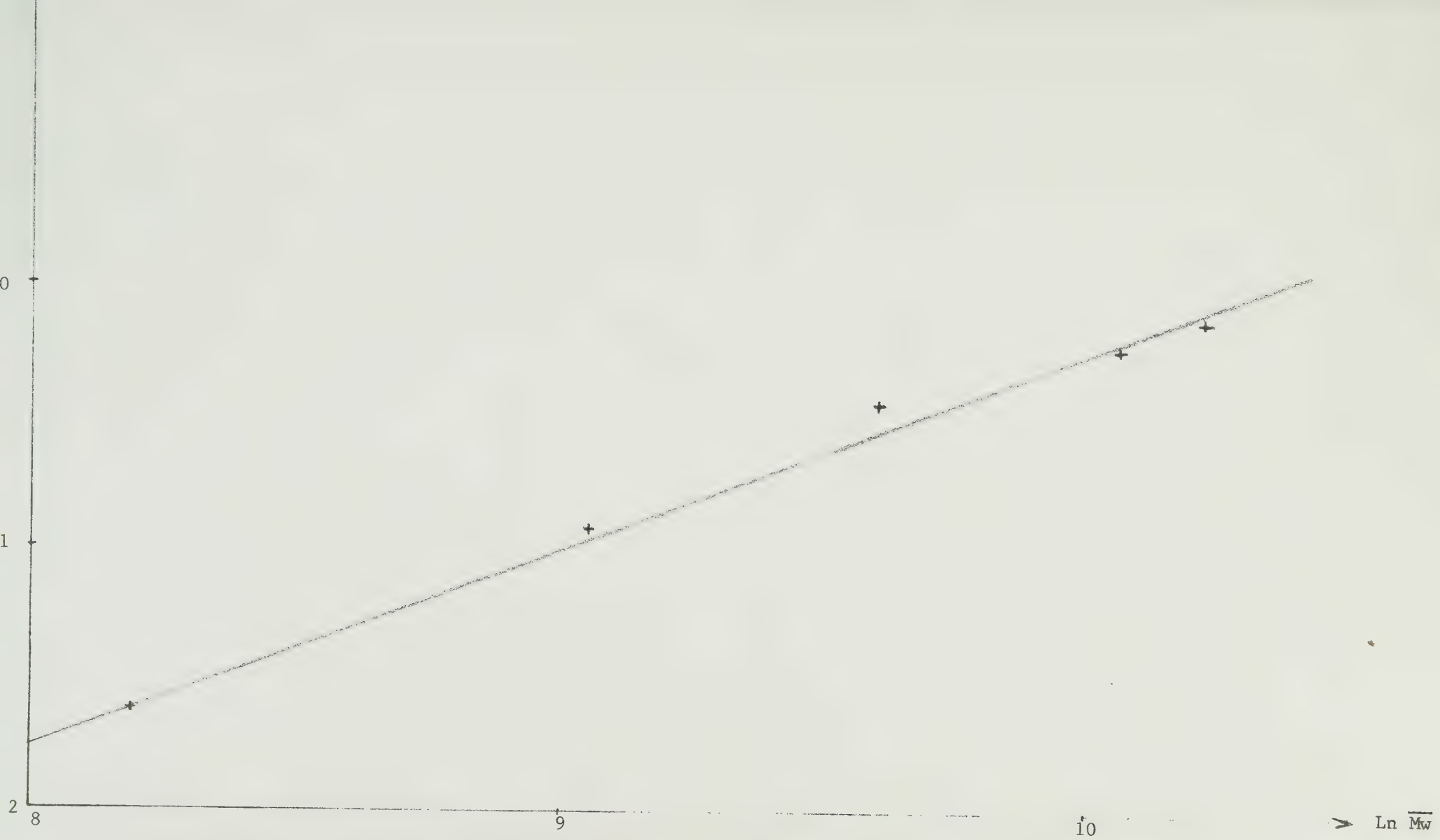


Figure II.5 - Variations de Ln $[\eta]$ en fonction de Ln($\overline{Mw}$) pour le polyamide 11 diacide.

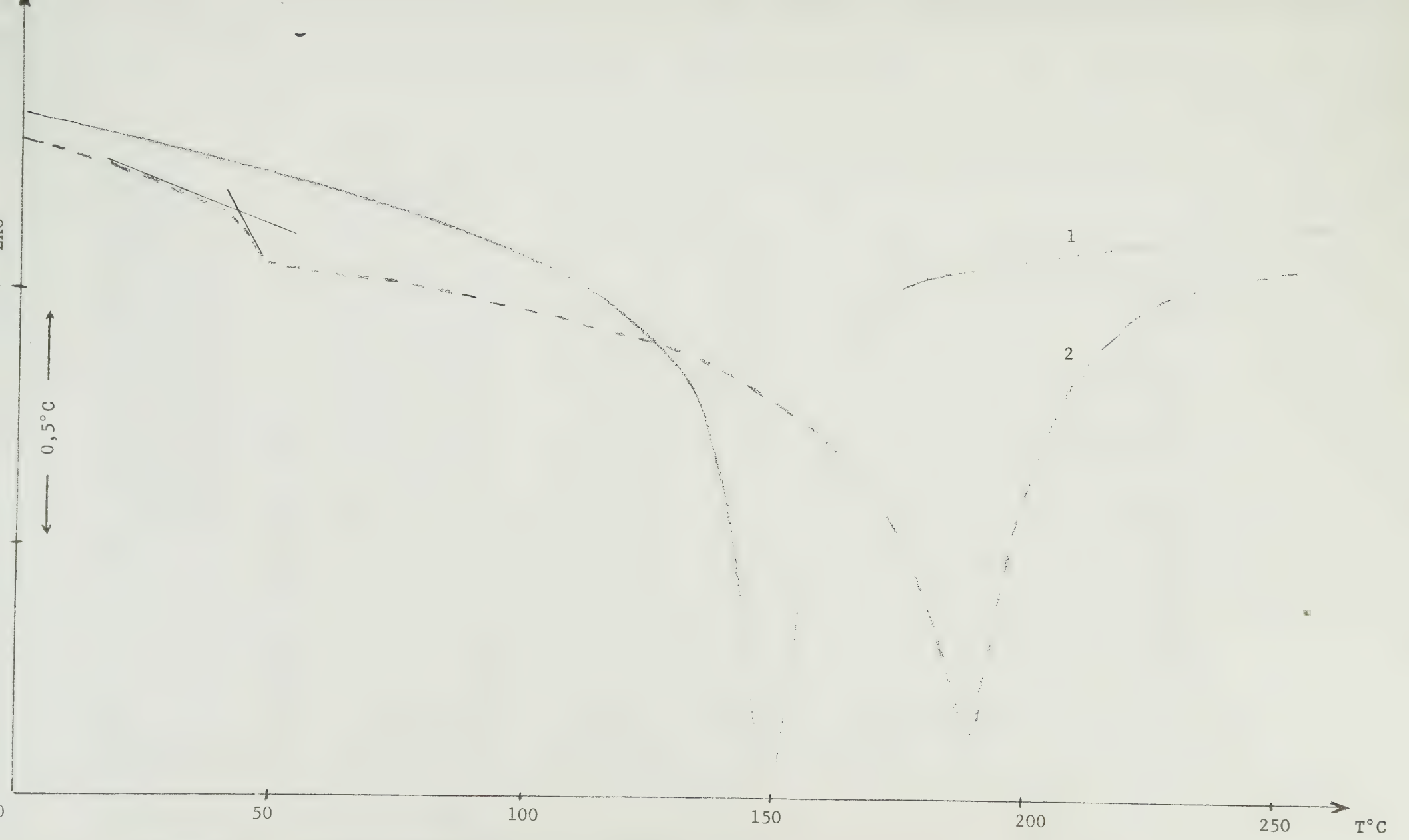


Figure II.6 - Thermogramme ATD pour deux oligomères polyamides 11 diacides : 1 - $\overline{Mn}$ = 1000

2 - $\overline{Mn}$ = 11000

Essai	$\overline{Mn}$	P Fusion (°C)	TG (°C)
1	800	152	-
2	1150	161	-
3	2090	173	-
4	4450	180	42
5	8050	187	42
6	11350	192	43
7	14500	192	42

Tableau II.4

On constate que la position du point de transition vitreuse est indépendante de la masse molaire, que son intensité varie avec celle-ci.

Nous avons tracé sur la figure II.7 la courbe (Point de Fusion) $PF = f(\frac{10^4}{\overline{Mn}})$. Nous avons obtenu une droite dont l'extrapolation à $\overline{Mn}$ infinie donne une valeur limite égale à 193°C, qui correspond au point de fusion des polyamides 11 commerciaux donné dans la littérature.

Nous avons utilisé pour cette étude un appareil DU PONT 900, la vitesse de montée en température étant de $15°C.mn^{-1}$, sous atmosphère inerte les échantillons étant au préalable fondus par une montée en température à la même vitesse dans le même appareil et refroidis dans l'azote liquide. Notons que les thermogrammes correspondants aux deux montées en température présentent les mêmes caractéristiques.

* Analyse thermogravimétrique (TGA)

Nous avons étudié la dégradation d'un oligomère polyamide de masse $\overline{Mn}$ = 2090 sur l'appareil DU PONT 950, avec une vitesse de montée en température de $15°C.mn^{-1}$. Nous avons reporté sur la figure II.8 les variations de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la

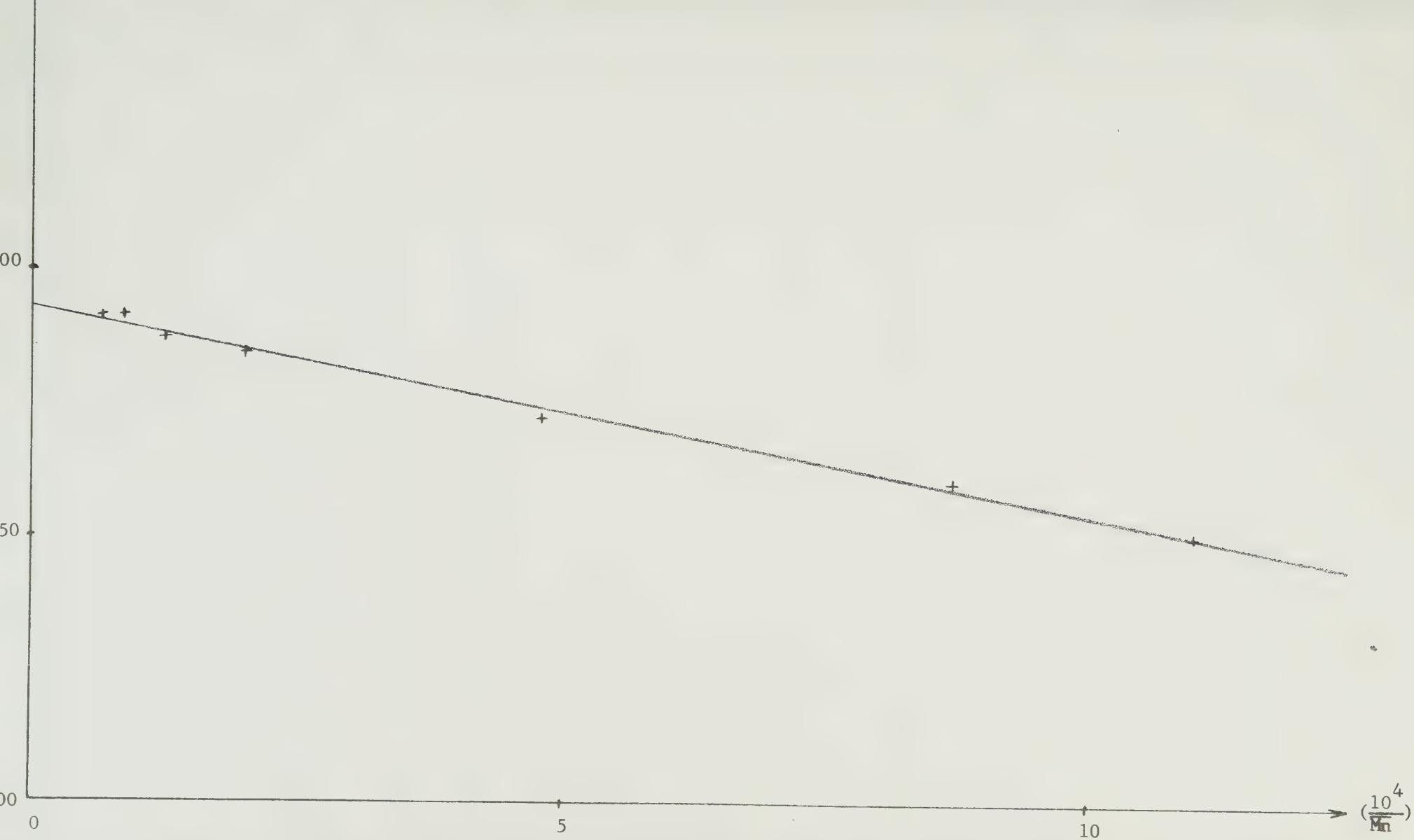


Figure II.7 - Variations du point de fusion (PF) des oligomères polyamides 11 dicarboxyliques en fonction de $\frac{10^4}{\overline{M}n}$.

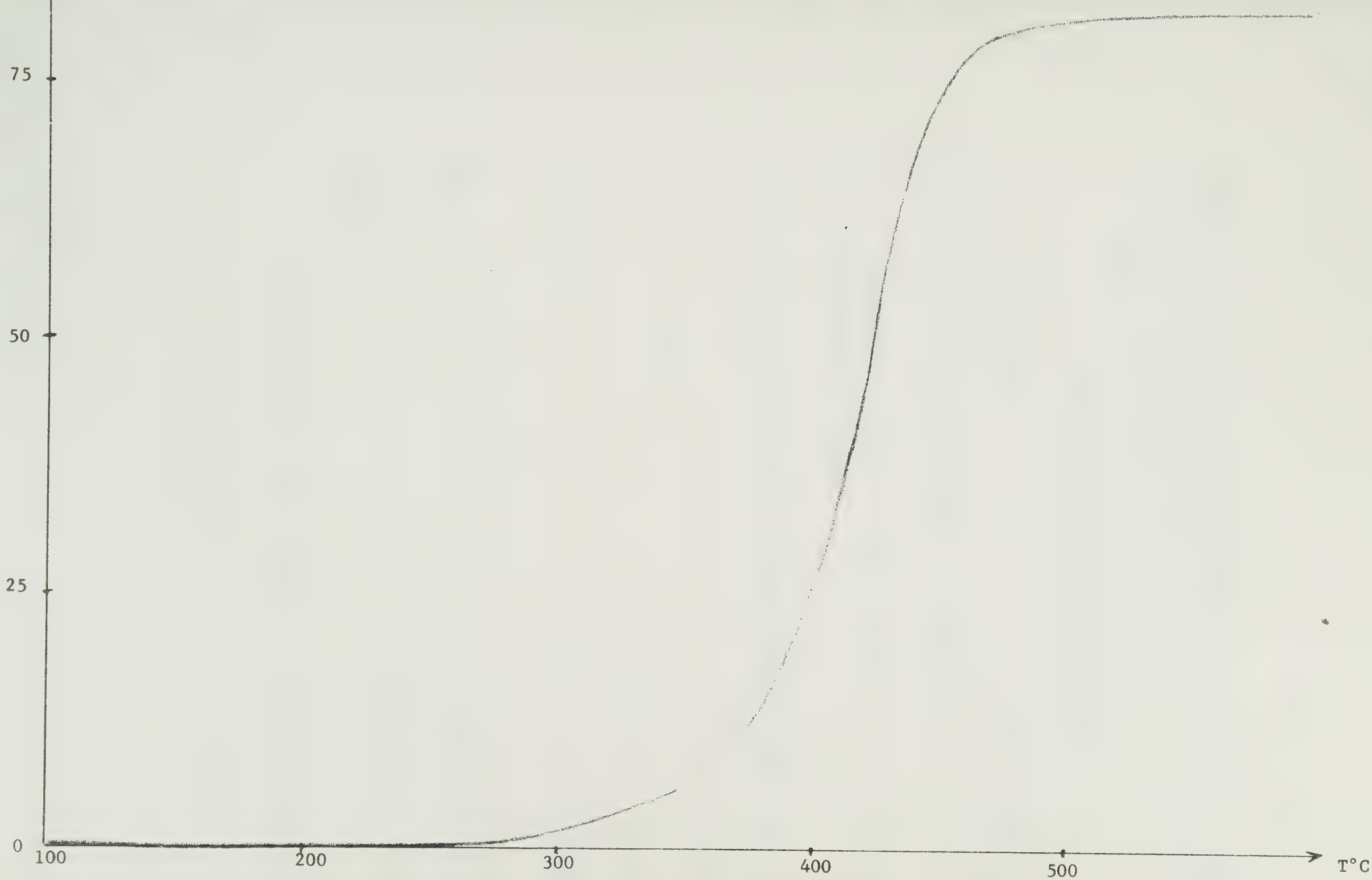


Figure II.8 - Variations de la perte de poids d'un oligomère polyamide 11 dicarboxylique $\overline{Mn}$ = 2090 en fonction de la température avec une vitesse de chauffage de 15°C.mn^{-1}.

température. On constate que la dégradation commence vers 250°C, mais n'es notable que vers 375°C (perte en masse de 10 %), la dégradation étant pratiquement totale vers 430-450°C.

II.1.3.d - Etude en spectrographie infra-rouge

Le spectre d'absorption infra-rouge des oligomères enregistré à partir de films obtenus par dissolution du produit dans l'hexafluoroisopropanol et évaporation sur chlorure de sodium, présente très peu de différen par rapport au spectre du polyamide 11 de masse molaire élevée.

Quels que soient les groupements terminaux, le spectre présente les caractéristiques suivantes :

- bande à 3300 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence ν(N-H)
- bande à 1660 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence ν(C=O)
- bandes à 1550 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation du (N-H)
- un épaulement à 3100 cm^{-1} qui pourrait être dû à la vibration swinging du (N-H)

Les bandes situées à 975, 1150, 1440 et 1460 cm^{-1} sont dues aux $-CH_2$ des chaines polyéthyléniques ainsi que les pics à 2850 et 2920 cm^{-1}.

On note pour les oligomères mono et diacides une bande à 1710 cm^{-1} caractéristique des -COOH.

Pour les oligomères mono et diamines, cette bande disparait.

Pour les oligomères diesters, cette bande est déplacée à 1730 cm^{-1} caractéristique des esters aliphatiques.

Les spectres des échantillons suivants :

1 - oligomère polyamide 11 diamine - $\overline{Mn}$ = 4000
2 - oligomère polyamide 11 diacide - $\overline{Mn}$ = 2090
3 - oligomère polyamide 11 diester butylique - $\overline{Mn}$ = 4000

sont reportés sur la figure II.9.

II.2.- SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYETHERS DIHYDROXY

II.2.1.- Synthèse des polyéthers dihydroxy

Les polyéthers utilisés au cours de cette étude sont principalemer les poly(oxyéthylènes) ω.ω'dihydroxy, préparés à partir de l'oxyde d'éthylène, de formule générale :

$$H - O \left[(CH_2)_2 - O \right]_n - H$$

Nous avons également réalisé des essais à base de poly(oxypropylèr ω.ω'dihydroxy et de poly(oxytétraméthylène) ω.ω'dihydroxy (56).

Le principe de synthèse consiste à faire réagir l'oxyde d'éthylène sur un hydrogène actif, en présence de catalyseurs acides ou bases de Lewis

$$RH + \underset{CH_2 - CH_2}{\overset{O}{\diagup\diagdown}} \longrightarrow R\,CH_2CH_2OH$$

L'alcool primaire formé est capable de réagir avec d'autres molécules d'oxyde d'éthylène pour former un polymère à groupement hydroxyl terminal de masse croissante :

$$R - CH_2 - CH_2 - OH \xrightarrow{n\ \underset{CH_2 - CH_2}{\overset{O}{\diagup\diagdown}}} R\,(CH_2 - CH_2 - O)_n - H$$

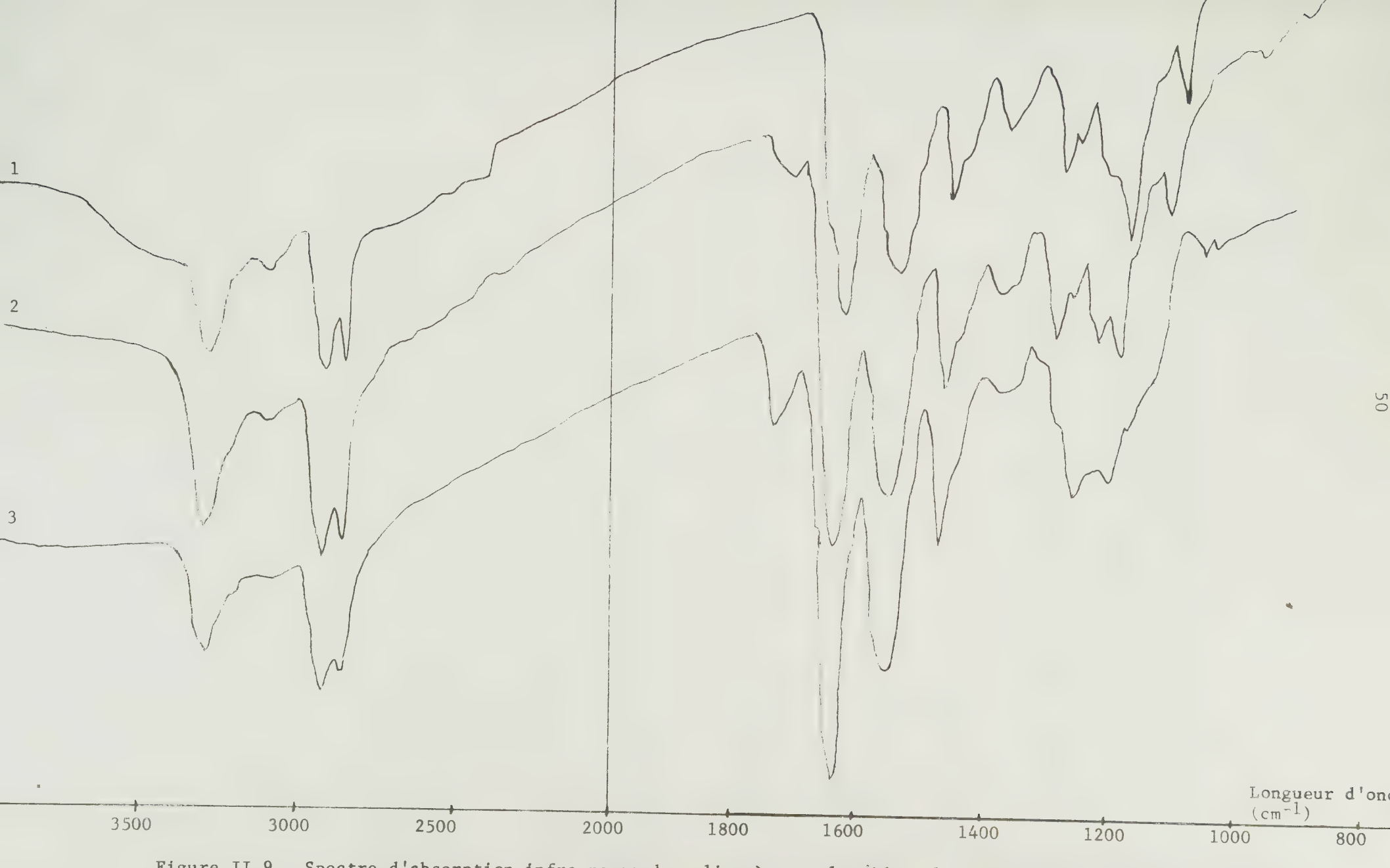


Figure II.9 - Spectre d'absorption infra-rouge des oligomères polyamides. 1 - Oligomère polyamide 11 diamine
2 - Oligomère polyamide 11 diacide
3 - Oligomère polyamide 11 diester butylique

Si le composé à hydrogène actif destiné à amorcer la polymérisation est l'eau ou l'éthylène glycol, on obtient un polyéther terminé par un groupement hydroxyle à chaque extrémité.

On peut par cette voie obtenir des produits de masse molaire moyenne en nombre environ égale à 10000.

Les catalyseurs utilisés sont, soit des bases, soit des acides (5

On emploie généralement les oxydes, hydroxydes et alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, l'amidure de sodium, l'oxyde de zinc, l'acide sulfurique, le trifluorure de bore, le chlorure stannique, etc...

La réaction s'effectue sous pression à des températures de 120 à 200°C dans le cas de catalyseurs basiques, ou 50 à 70°C dans le cas de catalyseurs du type acides de Lewis.

Les poly(oxyéthylène)ω.ω' dihydroxy obtenus sont liquides quand $\overline{Mn}$ est inférieure à 1000 ou cireux ou solides quand $\overline{Mn}$ est plus élevée.

Ils sont commercialisés sous diverses appellations par des firmes telles que PCUK, Union Carbide, DOW Chemical, Naphtachimie ...

Pour notre part, nous avons utilisé des poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy provenant des Etablissements Touzart et Matignon. Les poly(oxypropylène)ω.ω'dihydroxy nous ont été fournis par Union Carbide et les poly(ox tétraméthylène)ω.ω'dihydroxy par Du Pont de Nemours. Nous avons utilisé ces produits tels quels, après caractérisation.

II.2.2.- Caractérisation des polyéthers dihydroxy

II.2.2.a - Dosages des groupements terminaux

On dose deux types de groupements terminaux :

- OH
- COOH résiduels

* COOH résiduels

La détermination se fait par dosage potentiométrique déjà décrit pour les polyamides (II.1.3.a).

* OH

Le principe du dosage consiste à transformer les groupements hydroxyles terminaux en acides carboxyliques en faisant réagir sur le produit l'anhydride acétique dans la pyridine, puis à doser en retour les -COOH par la potasse 0,5N.

Le tableau II.5 donne les résultats des analyses des poly(oxyéthylène)ω,ω'dihydroxy utilisés.

II.2.2.b - Etude des masses molaires par GPC et viscosimétrie

* GPC

L'étude a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les oligomères polyamides. Cependant, l'étalonnage des colonnes est celui qui a été utilisé pour les polyamides. Pour obtenir les masses molaires relatives au poly(oxyéthylène)ω,ω'dihydroxy, on a supposé que les interactions solvant - soluté étaient les mêmes pour les deux polymères. La comparaison de l'encombrement stérique relatif à chaque polymère à l'état solide permet de corriger les résultats par un facteur $K = \frac{Q\ PEG}{Q\ PA}$, Q étant la masse par

unité de longueur des chaines supposées étirées en zig zags plans,
PEG représentant le poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy,
PA représentant le polyamide.

L'hypothèse faite au début revient à dire qu'il existe une relation biunivoque entre la longueur des chaines et leur volume hydrodynamique en solution et qu'il n'y a pas d'interactions supplémentaires.

On a donc : $Q_{PA} = 12,3\ \text{Å}^{-1}$

$Q_{PEG} = 15,9\ \text{Å}^{-1}$

Les résultats qui sont donnés dans le tableau II.5 ont été obtenus en utilisant ces valeurs.

Produit	$\overline{Mw}$ GPC	$\overline{Mn}$ GPC	$I = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$	$\overline{Mn}$ dosages	$[\eta]$ m-crésol 25°C
1	650	550	1,18	425	0,04
2	840	700	1,19	725	0,05
3	1160	970	1,20	975	0,07
4	1600	1360	1,18	1450	0,09
5	2700	2250	1,20	2400	0,16
6	4100	3340	1,23	3500	0,21
7	48900	7300	6,7	-	-

Tableau II.5

On note une assez bonne concordance entre les deux méthodes de détermination des masses moléculaires. Les poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy utilisés présentent une polydispersité très faible (1,2 environ) excepté le produit n° 7 qui présente un indice de polydispersité $I = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} = 6,7$; il semblerait que le procédé de fabrication de ce produit commercial ne soit pas le même que pour les autres.

* Viscosimétrie

Nous avons effectué, comme pour les oligomères polyamides, les mesures de viscosité dans le m-crésol à 25°C, mais en prenant comme concentration initiale 2 g/100 cm3. Les mesures ont été faites dans un viscosimètre de Ubelhode.

Les valeurs de viscosités intrinsèques de ces produits sont très faibles (figure II.10).

On observe également une variation de k' avec la masse moléculai mais la précision est trop faible pour en tirer des conclusions.

Nous avons pu, grâce aux déterminations de $\overline{Mw}$ et de $[\eta]$ pour chaque produit, établir une relation entre Ln $[\eta]$ et Ln $(\overline{Mw})$ (voir figure II.11). La courbe obtenue est une droite de pente $\alpha = 0,97$ et d'ordonnée à l'origine $LnK = -9,51$.

On obtient donc la relation de type Mark-Houwink :

$$[\eta] = 7,4.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0,97}$$

La remarque déjà faite à ce sujet (p.42) reste évidemment valabl

Cette relation a été vérifiée pour des valeurs de $\overline{Mw}$ comprises entre 650 et 5000.

II.2.2.c - Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique

* Analyse thermique différentielle

Comme dans le cas des oligomères polyamides, nous avons étudié s un appareil Du Pont 900 les différents oligomères poly(oxyéthylène)$\omega.\omega'$di hydroxy (figure II.12).

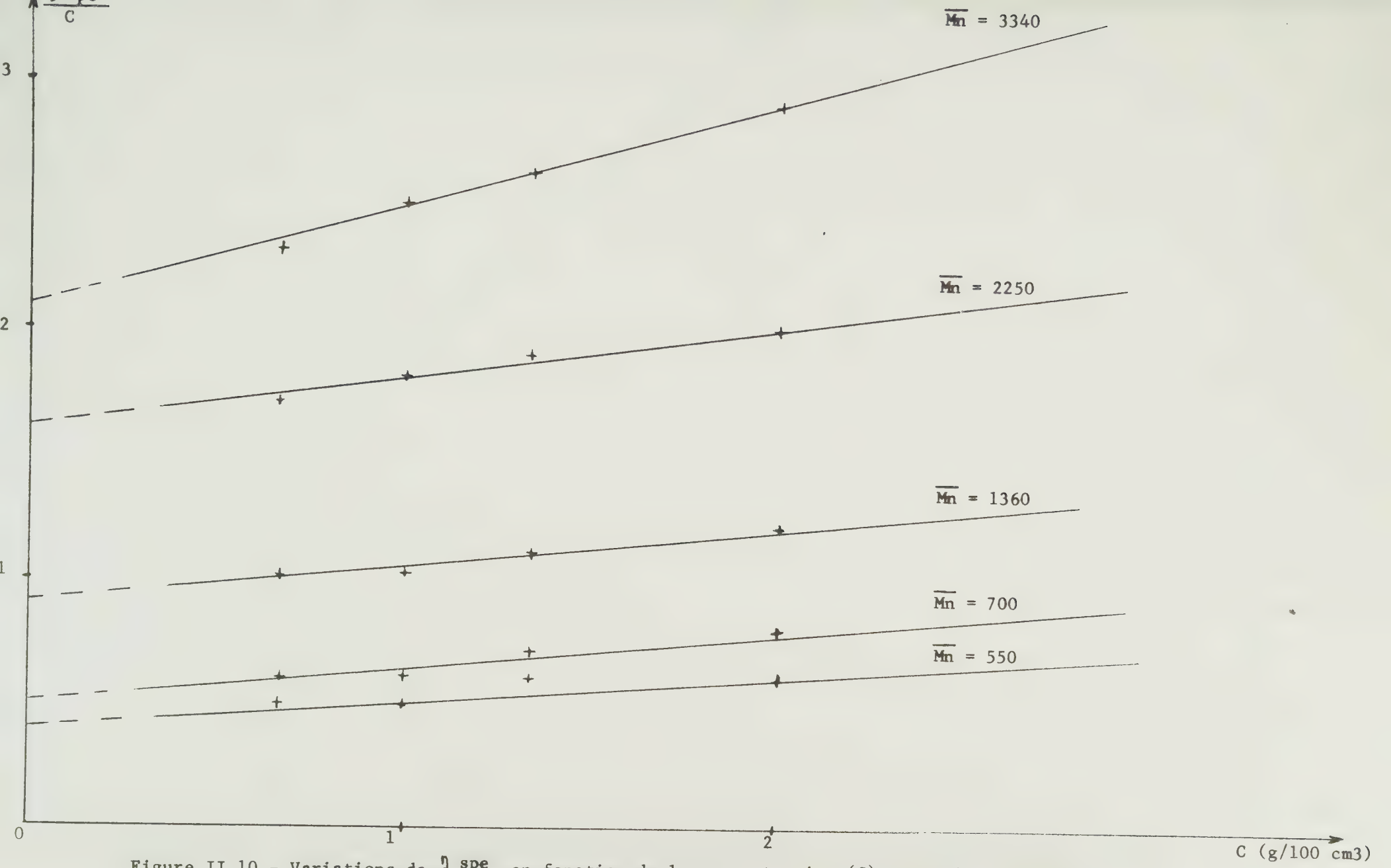


Figure II.10 - Variations de $\frac{\eta_{spe}}{C}$ en fonction de la concentration (C), pour des oligomères poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy de $\overline{Mn}$ différentes (étude faite dans le m-crésol à 25°C)

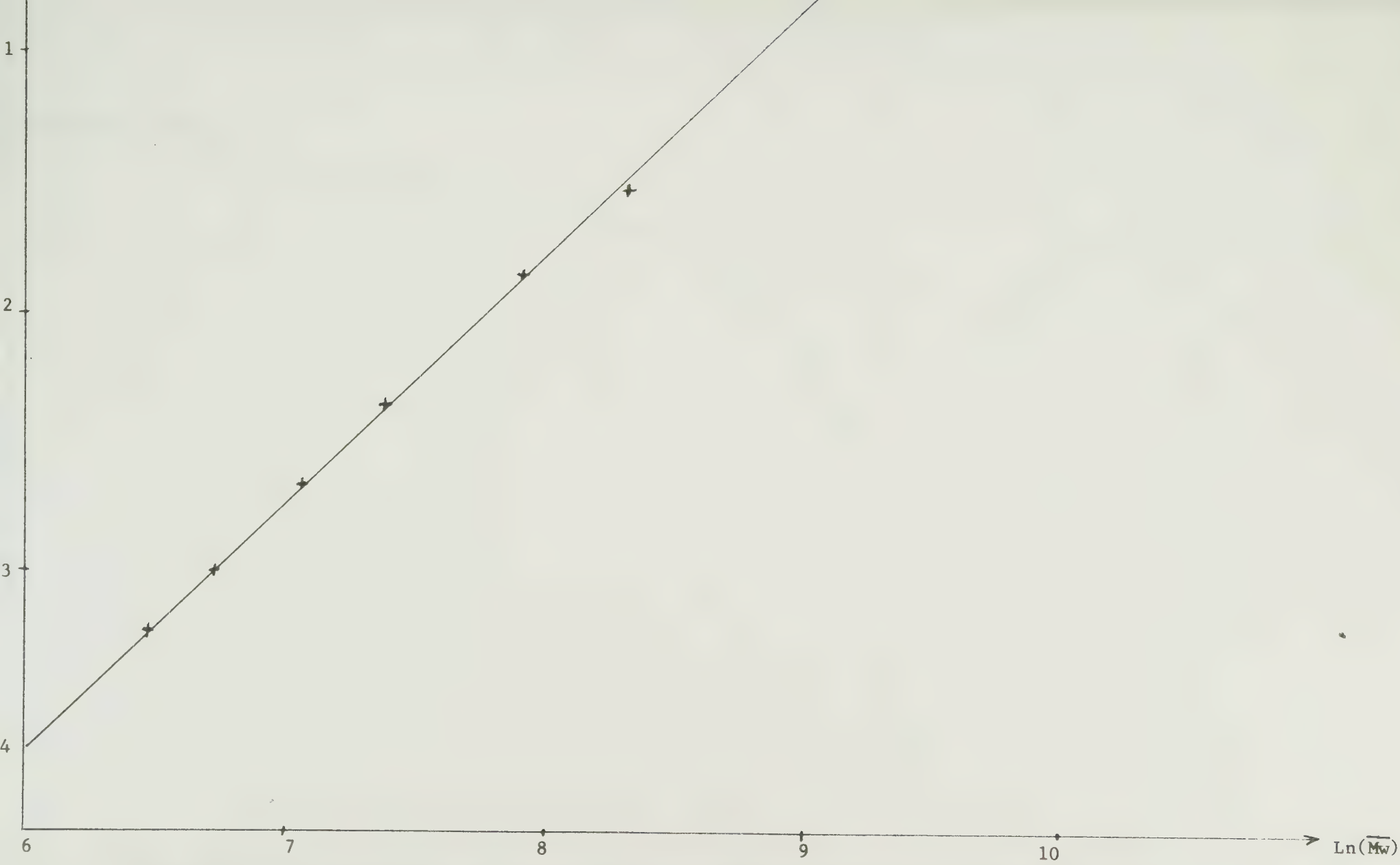


Figure II.11 - Variations de Ln $[\eta]$ en fonction de Ln($\overline{Mw}$) pour le poly(oxyéthylène)α,ω'dihydroxy - ($[\eta]$ déterminée dans le m-crésol à 25°C)

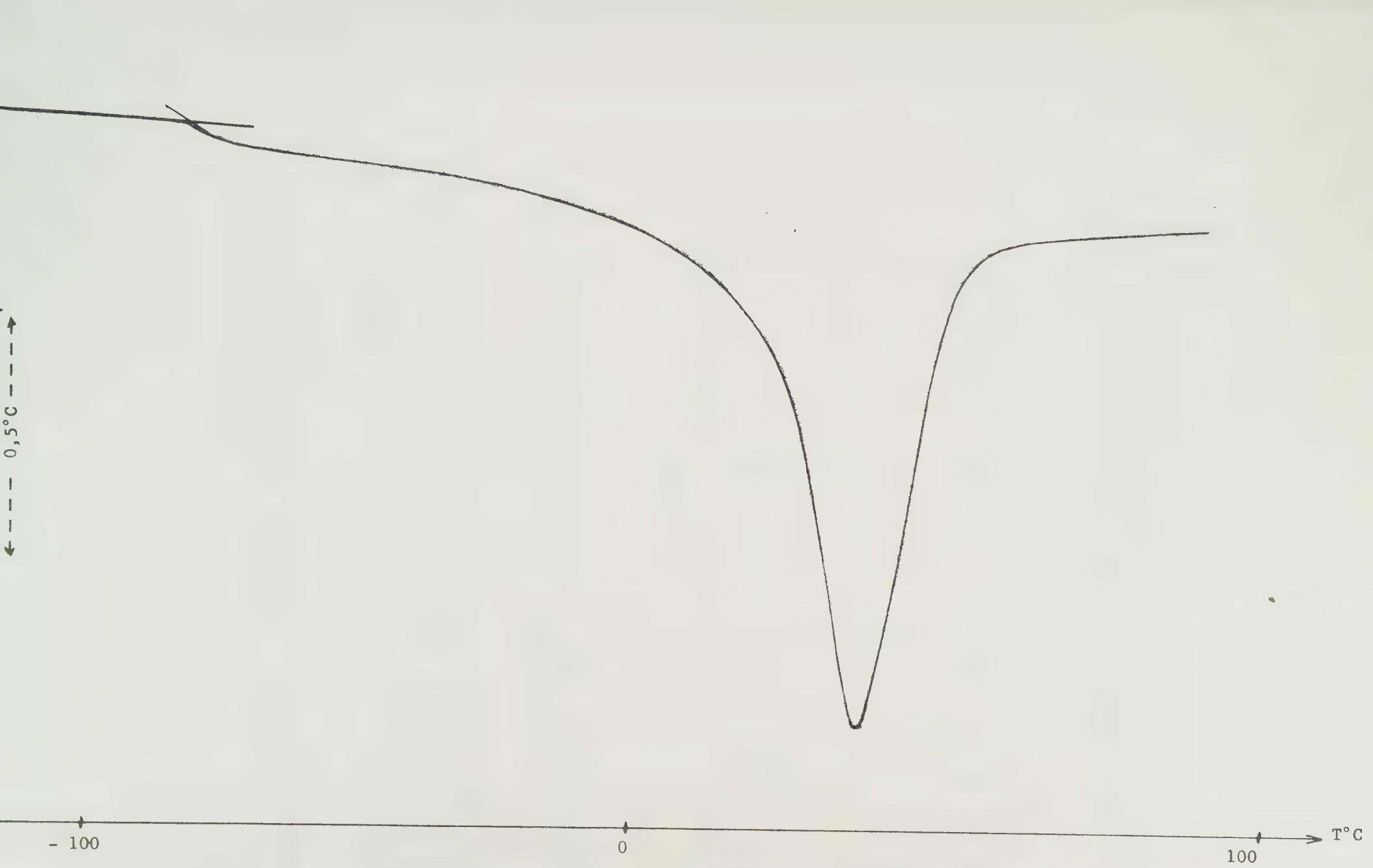


Figure II.12 - Thermogramme ATD pour un oligomère poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy - $\overline{Mn}$ = 975.

Nous avons observé un déplacement du point de fusion de ces oligomères en fonction de leur masse molaire, par contre, nous n'avons pas noté de variations importantes du point de transition vitreuse (voir tableau II.6).

Produit	PF (°C)	Tg (°C)	$\overline{Mn}$
1	11	- 74	550
2	24	- 68	700
3	37	- 70	970
4	50	- 72	1360
5	58	- 60	2250
6	60	- 58	3340
7	62	- 58	7300

Tableau II.6

On note que l'endotherme du point de fusion est très faible, ce qui confère une mauvaise précision à la détermination des Tg.

Nous avons porté sur la courbe II.13 le point de fusion PF en fonction de $\frac{1}{\overline{Mn}}$. On observe une partie linéaire pour les valeurs de $\overline{Mw}$ comprises entre 400 et 4000, puis une inflexion donnant une valeur de PF pour des masses molaires très élevées de PF = 62°C, ce qui est confirm dans la littérature.

On peut donc en déduire que le point de fusion des oligomères es une fonction linéaire du degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{x}_n$, jusqu'à une valeur de $\overline{x}_n \sim 90$.

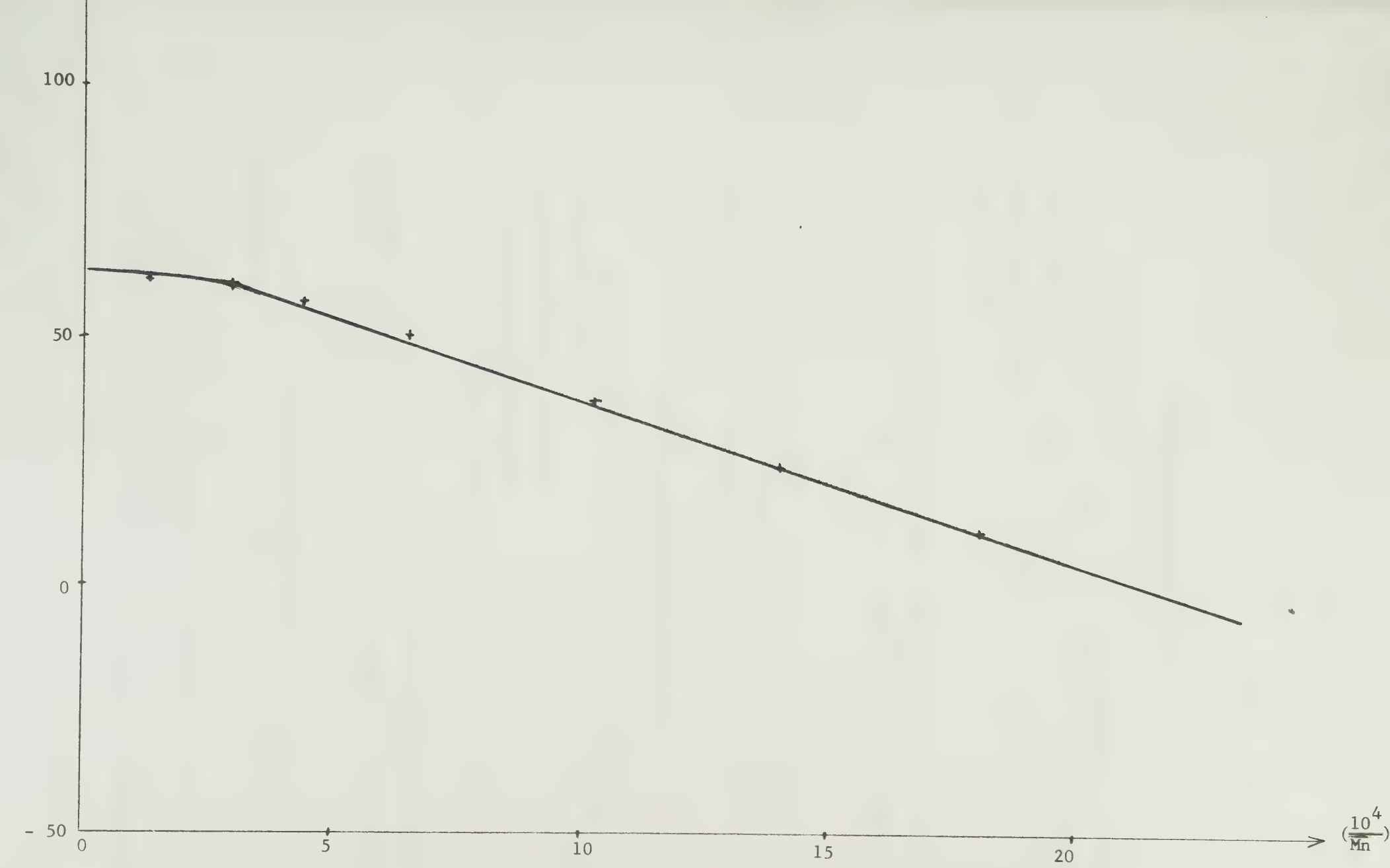


Figure II.13 - Variations du point de fusion (PF) des oligomères poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy en fonction de $\frac{10^4}{\overline{Mn}}$

* Analyse thermogravimétrique

Nous avons étudié la dégradation d'un oligomère poly(oxyéthylène) $\omega.\omega'$dihydroxy de masse Mn = 1000 sur l'appareil Du Pont 950, avec une vitesse de montée en température de $15°C.mn^{-1}$. Nous avons reproduit la perte de masse en fonction de la température à cette vitesse de chauffage (courbe II.14).

On observe que la dégradation commence vers 150°C, mais n'est notable qu'à partir de 330°C (perte de masse de 10 %). La dégradation est pratiquement totale vers 400°C.

Cette étude nous amène à penser que lors de la polycondensation des oligomères réactifs, des températures de réaction supérieures à 280°C (perte de masse de 2 %) seront à exclure.

II.2.2.d - Etude en spectrographie infra-rouge

Nous avons étudié les spectres d'absorption infra-rouge des différents polyéthers :
poly(oxyéthylène)$\omega.\omega'$dihydroxy
poly(oxypropylène)$\omega.\omega'$dihydroxy
poly(oxytétraméthylène)$\omega.\omega'$dihydroxy

Ces spectres ont été enregistrés à partir de films obtenus par dissolution des produits dans l'hexafluoroisopropanol et évaporation sur chlorure de sodium.

Dans le cas du poly(oxytétraméthylène)$\omega.\omega'$dihydroxy, on relève principalement :

- une bande à 3500 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence de (O-H)
- des bandes à 2850-2950 cm^{-1} correspondant aux $-CH_2-$
- une bande à 1110 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence $-CH_2-O-CH$

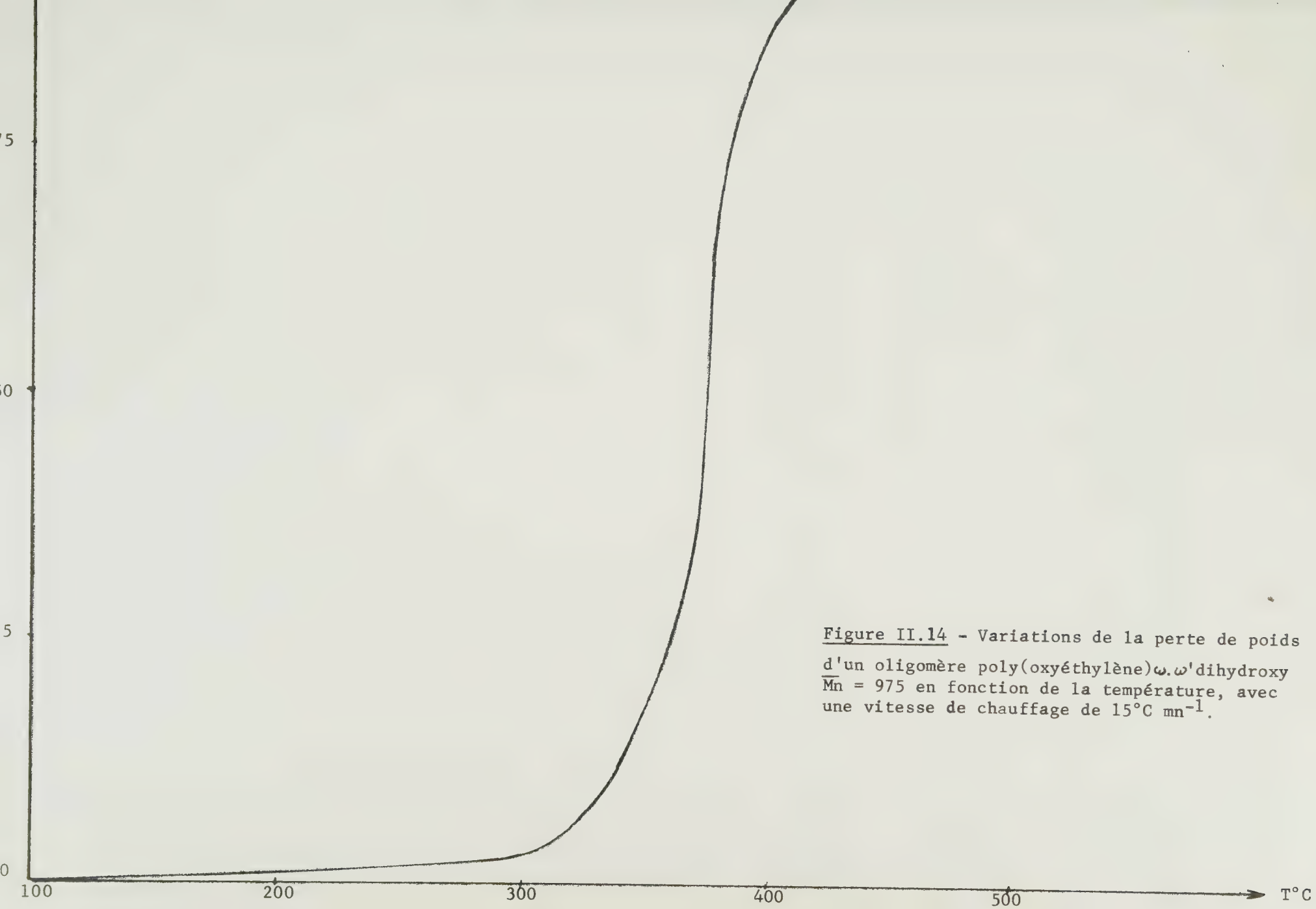


Figure II.14 - Variations de la perte de poids d'un oligomère poly(oxyéthylène)$\omega.\omega'$dihydroxy $\overline{Mn}$ = 975 en fonction de la température, avec une vitesse de chauffage de 15°C mn^{-1}.

Dans le cas du poly(oxypropylène)ω.ω'dihydroxy, on trouve encore la bande à 3500 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des (OH) primaires, mais on note l'existence d'un épaulement à 3450 cm^{-1} qui pourrait provenir des (OH) secondaires. Les bandes à 2850 et 2950 cm^{-1} apparaissent également ainsi que la bande à 1110 cm^{-1}.

Dans le cas du poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy, nous retrouvons la bande à 3500 cm^{-1}, la bande à 1110 cm^{-1}, mais une seule bande à 2890 cm due aux vibrations de valence des $-CH_2-$. En effet, dans ce cas tous les $-CH_2-$ ont le même environnement.

Les spectres des oligomères poly(oxyéthylène)dihydroxy, poly(oxypropylène)dihydroxy, poly(oxytétraméthylène)dihydroxy sont représentés respectivement sur les figures II.15, II.16 et II.17.

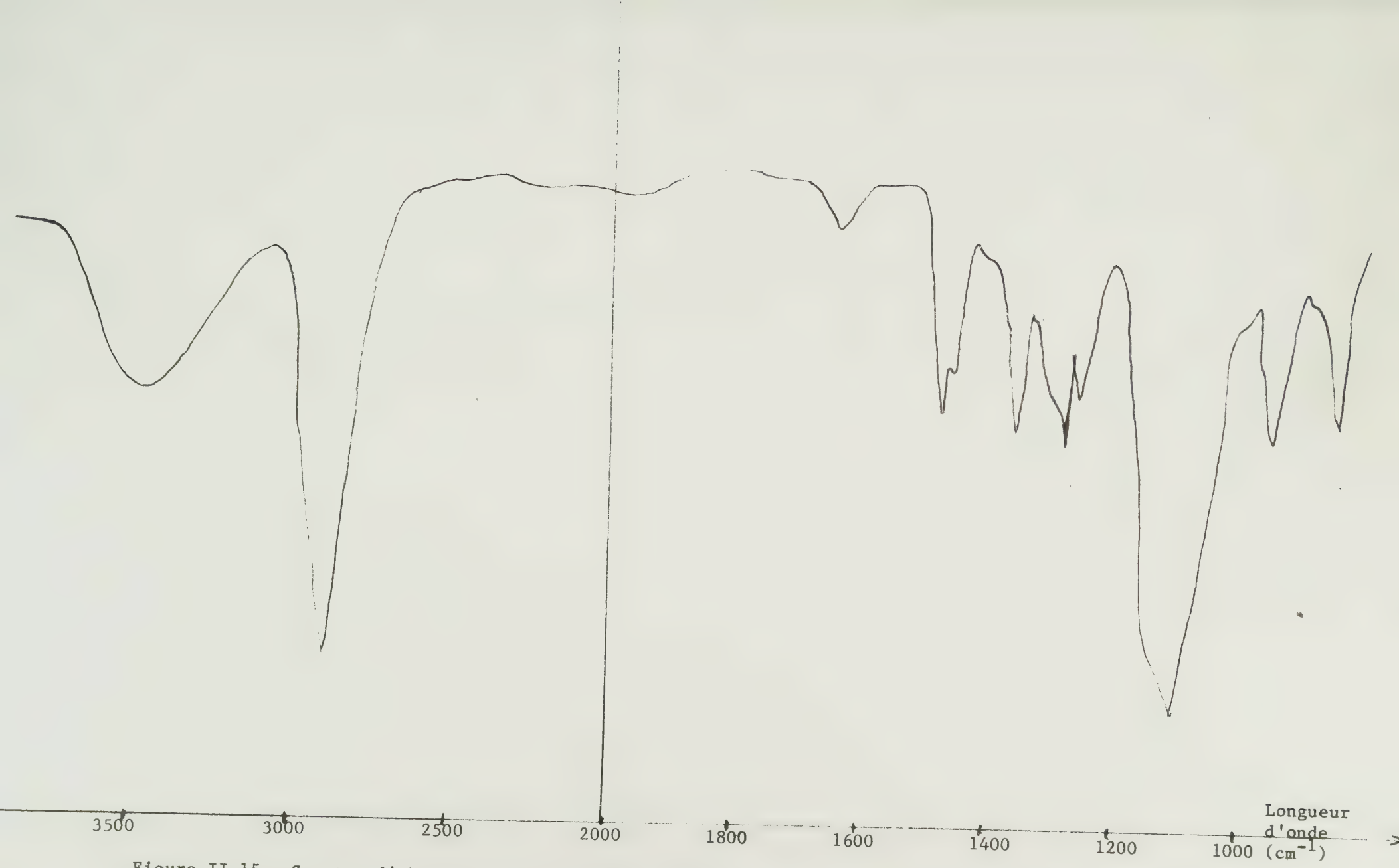


Figure II.15 - Spectre d'absorption infra-rouge d'un oligomère poly(oxyéthylène)dihydroxy $\overline{Mn}$ = 1000

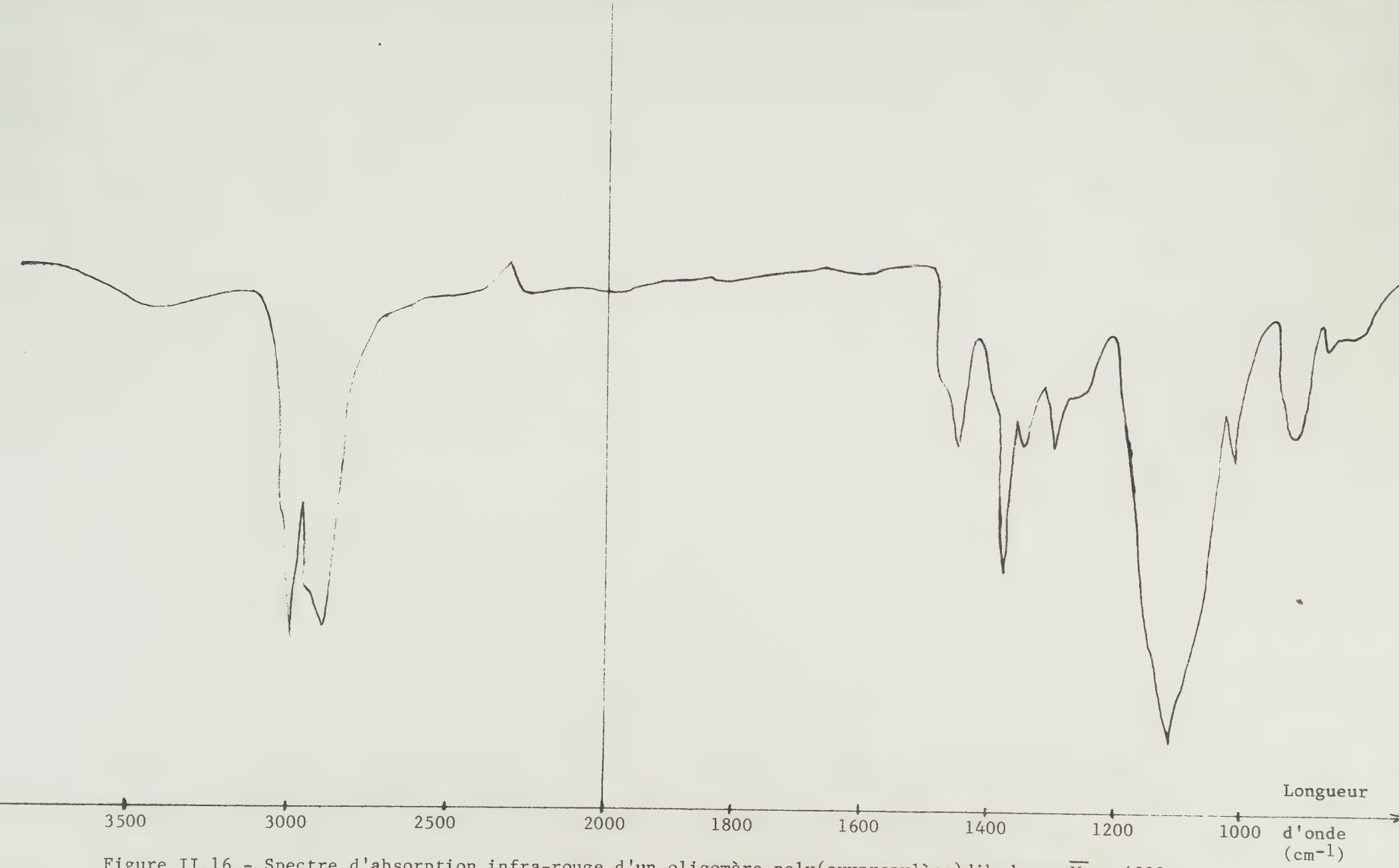


Figure II.16 - Spectre d'absorption infra-rouge d'un oligomère poly(oxypropylène)dihydroxy $\overline{Mn}$ = 4000

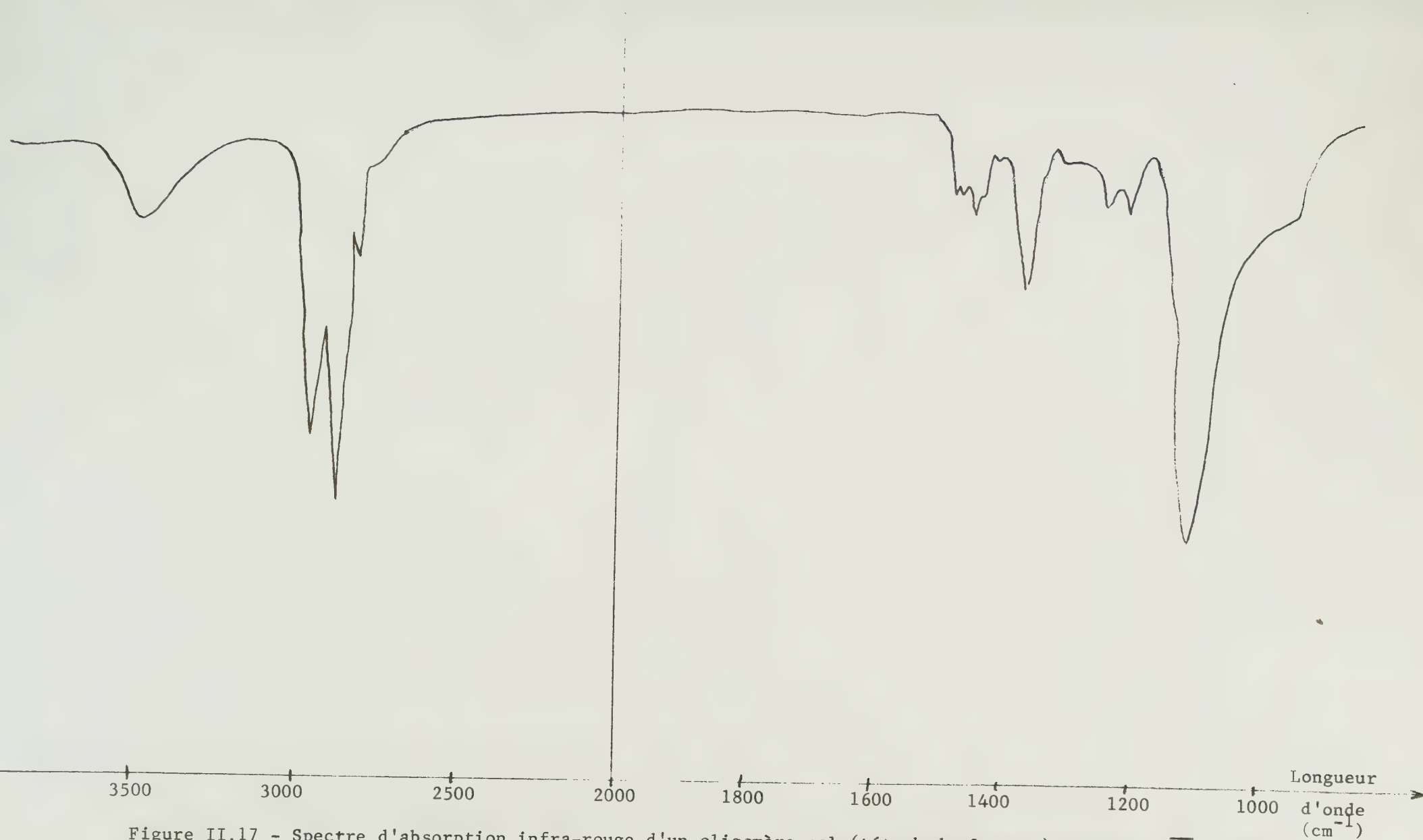


Figure II.17 - Spectre d'absorption infra-rouge d'un oligomère poly(tétrahydrofuranne)dihydroxy. $\overline{Mn}$ = 2000

III - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES SEQUENCES

III.1.- SYNTHESE DE COPOLYCONDENSATS SEQUENCES POLY(AMIDE-SEQ-ETHER)

Comme nous l'avons vu précédemment (I.2) de nombreux brevets décrivent la préparation de copolycondensats séquencés poly(amide-séq-éther). Cependant, il ne semble pas que les produits de ce type réalisés avec, comme liaisons de couplage entre les différentes séquences, des fonctions esters, aient été obtenus avec des masses molaires élevées dans les conditions de réalisation décrites (40),(41).

Pour notre part, nous avons synthétisé des copoly(amide-séq-éther) de masses molaires élevées en polycondensant des oligomères polyamide 11 ω,ω'diacide et polyéthers ω,ω'dihydroxy, en présence de catalyseur.

III.1.1.- Synthèse de copolycondensats poly(amide 11-séq-oxyéthylène)

III.1.1.a - Principe de la synthèse

Le principe de la synthèse des copoly(amide-séq-éther) consist en une polyestérification en masse à haute température. Cependant, les molécules à polycondenser ne sont pas des monomères de faibles masses molaires mais des oligomères qui possèdent à l'état fondu une viscosité non négligeable. En conséquence, même si la réactivité intrinsèque des fonctions terminales est la même que pour de petites molécules, la faible mobilité des espèces en présence et la viscosité élevée du milieu rendent la réaction plus difficile. Il sera donc nécessaire de la réalis dans les conditions les plus favorables et en particulier de favoriser l'élimination de l'eau formée en travaillant sous pression réduite pour déplacer l'équilibre.

La réaction globale s'écrira, si on appelle HO-C-PA-C-OH
‖ ‖
O O

l'oligomère polyamide diacide et HO-PEG-OH l'oligomère poly(oxyéthylène) dihydroxy :

suivie de la réaction des dimères sur les oligomères et ainsi de suite jusqu'à formation d'un polymère de formule :

D'autre part, à l'état fondu, les oligomères des deux types sont immiscibles, il faut donc assurer une émulsion de ces deux produits en agitant vigoureusement leur mélange dès le début de la réaction.

Dès qu'une petite quantité de copolymère séquencé est formée, on remarque que la compatibilisation s'effectue (tout au moins au niveau d'une observation macroscopique).

Enfin, il est nécessaire, pour garder une fluidité acceptable du milieu réactionnel, de travailler à une température supérieure d'au moins 40 à 50°C à la température de fusion du produit formé, mais sans atteindre la température de début de dégradation du poly(oxyéthylène)dihydroxy (280°C d'après l'étude faite au chapitre II.2.2.c).

Cependant, même quand les conditions de température, pression et agitation sont remplies, la réaction ne peut être menée à bien que si on utilise un catalyseur adapté.

III.1.1.b - Utilisation d'un catalyseur

1/ Nature du catalyseur

Nous avons réalisé des essais en présence de différents types de catalyseurs classiques de polyestérification, ainsi que des essais sans catalyseur. Les essais ont été effectués dans les conditions suivantes :

- température : 260°C, pression : 0,3 Torr, masses moléculaires des oligomères :
  - . polyamide diacide : $\overline{Mn}$ = 2090, $[\eta]$ = 0,20
  - . poly(oxyéthylène)dihydroxy : $\overline{Mn}$ = 975, $[\eta]$ = 0,07

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.1 :

Tableau III.1

Essai	Type de catalyseur	Concentration en catalyseur (a)	Durée de l'essai (h)	Taux de conversion (b)	$[\eta]$ 25°C m-crésol
1	$Zn(OAc)_2$-Sb_2O_3	0,3	2	62	0,7
2	PbO - ZnO	0,3	2	81	0,8
3	$Ti(OBu)_4$	0,3	1	92	1,3
4	$Ti(OBu)_4$-Na	0,3	1	94	1,4
5	$Ti(OBu)_4$-Mg	0,3	1	93	1,4
6	sans	0	2	60	0,4

(a) % en masse par rapport à la masse totale de produit

(b) Il s'agit du pourcentage en masse d'oligomères poly(oxyéthylène)dihydroxy consommésdans la réaction, c'est à dire ayant réagi avec une fonction acide terminale de polyamide. Sa détermination est décrite au chapitre III.3.1.

La concentration en catalyseur est exprimée par un pourcentage en masse par rapport au produit total.

On remarque que sans catalyseur la réaction de polycondensation ne s'effectue pas, il y a estérification entre deux oligomères différents, mais non polyestérification comme le montre la viscosité de 0,4. Il en est pratiquement de même avec les systèmes $Zn(OAc)_2$- Sb_2O_3 et PbO - ZnO, qui sont pourtant de bons catalyseurs de polyestérification.

Il apparait que, comme nous l'avions déjà remarqué lors de l'étude sur les esters de polyamide, les catalyseurs à base de titane IV sont les plus adaptés à ce genre de synthèse : $Ti(OBu)_4$ et ses dérivés ($Ti(OBu)_4$-Na et $Ti(OBu)_4$-Mg). Ces derniers ont été utilisés dans d'autres réactions de séquençage (57),(58) et sont préparés par dissolution de sodium ou magnésium dans le butanol 1 anhydre puis en ajoutant le $Ti(OBu)_4$. Ces catalyseurs semblent légèrement plus réactifs que $Ti(OBu)_4$ seul, mais ils ne sont pas très stables dans le temps. Nous avons choisi d'utiliser $Ti(OBu)_4$ dans toute notre étude.

2/ Optimisation des proportions de catalyseur à utiliser

Afin de définir les quantités optimales de catalyseur à utiliser nous avons effectué des essais dans les conditions expérimentales suivantes :

- température : 280°C
- durée : 5 heures
- pression : 0,3 Torr
- masses molaires des oligomères :
  - . polyamides diacides : $\overline{Mn}$ = 2090, $[\eta]$= 0,20
  - . poly(oxyéthylène)dihydroxy : $\overline{Mn}$ = 2800, $[\eta]$= 0,16
- catalyseur : $Ti(OBu)_4$

Les résultats sont consignés dans le tableau III.2 :

Essai	Proportion de catalyseur % en masse	Taux de conv. exprimé en % de PEG consommé (en masse)	$[\eta]$ 25°C m-crésol
1	0	36	0,40
2	0,4	62	1,10
3	0,85	62	1,20
4	1,7	63	1,20
5	3,4	63	1,00
6	6,8	80	0,95
7	10,2	81	0,90

Tableau III.2

Nous avons, à partir de ces résultats, tracé les courbes donnant le taux de conversion (figure III.1) et la viscosité intrinsèque (figure III.2) en fonction de la concentration en catalyseur.

Les courbes nous montrent qu'il y a une valeur optimum de concentration en catalyseur pour laquelle la viscosité est maximum ; cette valeur est comprise entre 0,3 et 2 % en masse de catalyseur, par rapport à l'ensemble des réactifs introduits.

On note d'autre part que lorsqu'on atteint des valeurs de 6 % en catalyseur, ce qui correspond pratiquement à la stoechiométrie entre -COOH et -Ti, le taux de conversion du poly(oxyéthylène) dihydroxy (PEG) devient égal à 80 %. Il pourrait s'agir là d'une réaction parasite d'estérification du polyamide diacide par le catalyseur au détriment de la polyestérification.

Pour éviter au maximum cette réaction parasite, tout en restant dans les conditions optimales de réactivité, nous avons fixé les quantité de $Ti(OBu)_4$ à utiliser au cours des essais à 0,3 - 0,5 % en poids par rapport à l'ensemble des réactifs.

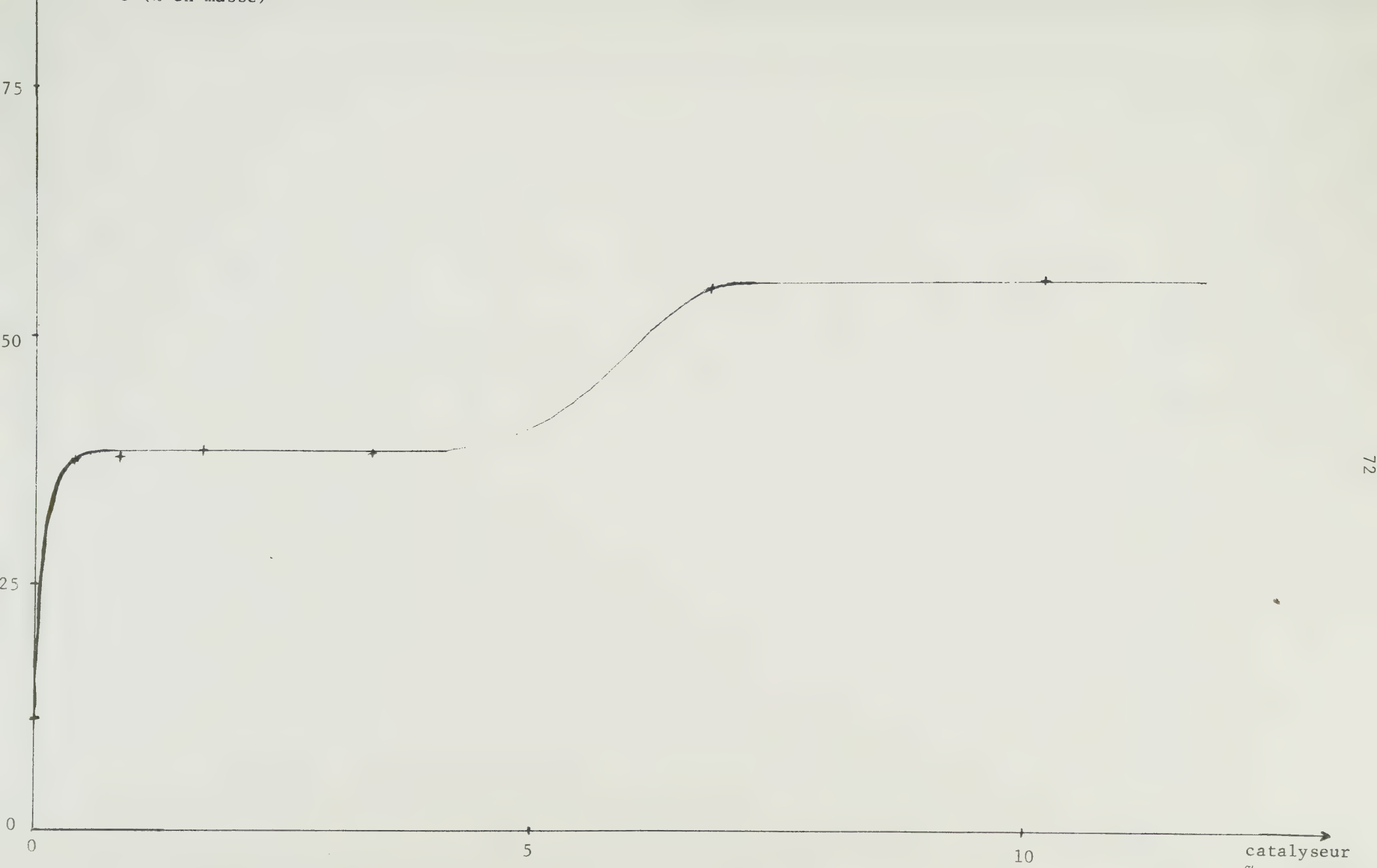


Figure III.1 - Variations du taux de conversion du polyoxyéthylène dihydroxy en fonction de la concentration en masse de catalyseur (θ = 280°C ; t = 5 h ; $\overline{Mn}$ PEG = 2800 ; $\overline{Mn}$ PA 11 = 2090 ; catalyseur =

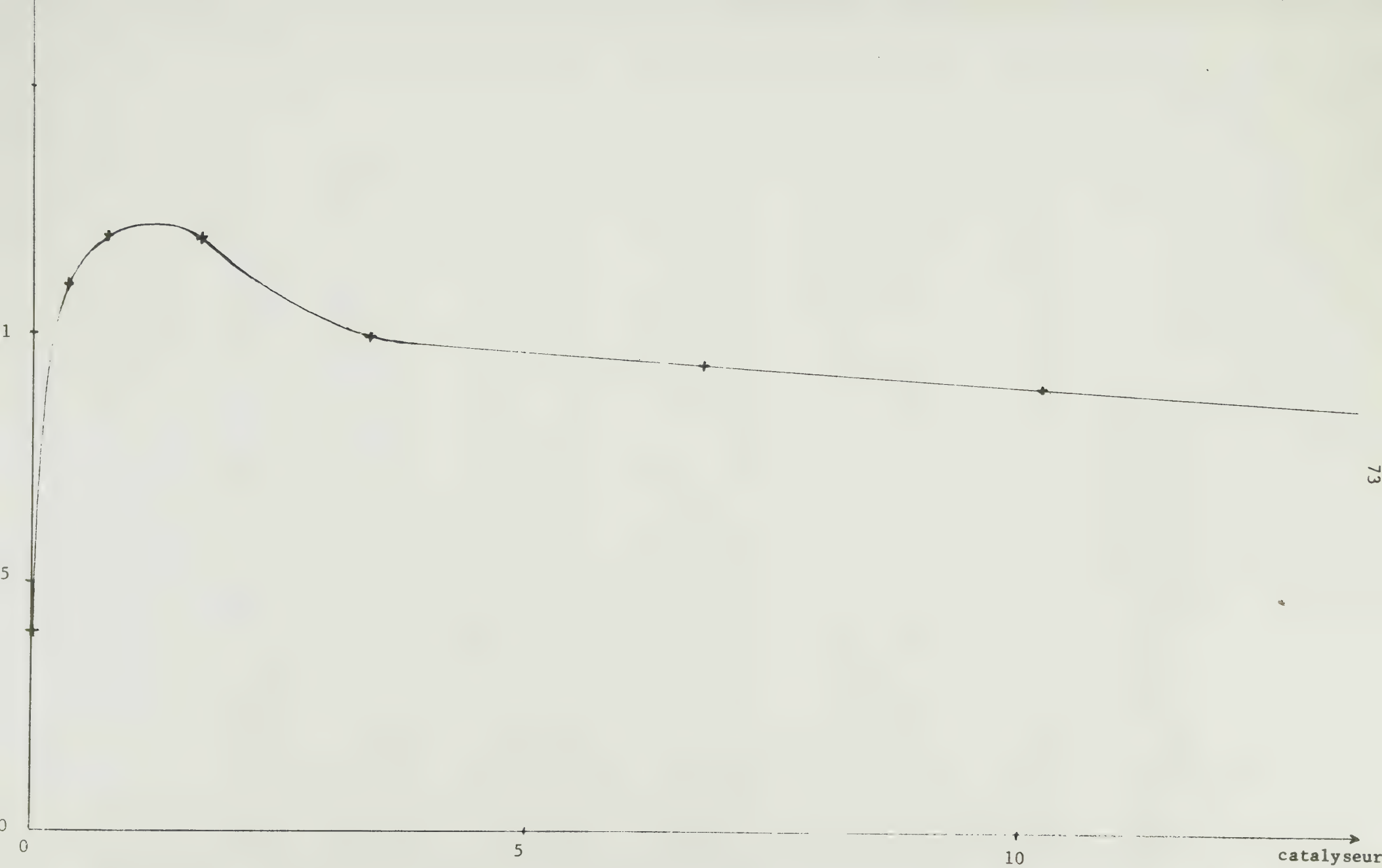


Figure III.2 - Variations de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la concentration en masse de catalyseur. (θ = 280°C, t = 5 h ; pression = 0,3 Torr, catalyseur : $Ti(OBu)_4$, $\overline{Mn}$ PA 11 = 2090 - $\overline{Mn}$ PEG = 2800)

III.1.1.c - Choix des masses molaires des oligomères à utiliser et influence de la stoechiométrie des groupements terminaux antagonistes

Après avoir réalisé de nombreux essais, en faisant varier les masses molaires des différents types d'oligomères, plusieurs constatations s'imposent :

- Il ne faut pas utiliser d'oligomères polyéthers dihydroxy de masses molaires supérieures à $\overline{Mn}$ = 2500, les problèmes de compatibilisation avec le polyamide devenant très difficiles à résoudre. D'autre part, ces polyéthers de masses molaires élevées sont très sensibles à la dégradation thermique.

- Pour obtenir des polycondensats séquencés de masses molaires élevées, il est préférable d'utiliser des oligomères polyamides de masses molaires inférieures à $\overline{Mn}$ = 5000 à la fois pour des raisons de viscosité à l'état fondu et de mobilité des -COOH en bout de chaines.

Les essais d'orientation ont montré que les produits les plus intéressants étaient ceux dont la teneur en masse des motifs poly(oxyéthylène)dihydroxy par rapport au polymère séquencé était au maximum de 33 %. Ceci nous a conduit à utiliser des oligomères polyamides de masse $\overline{Mn}$ = 200 et poly(oxyéthylène)dihydroxy de masse $\overline{Mn}$ = 1000.

Il est d'autre part nécessaire d'assurer au maximum la stoechiométrie des groupements terminaux -OH et -COOH comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau III.3.

Nous avons utilisé pour ces essais des oligomères polyamides de masse $\overline{Mn}$ = 2090 et des oligomères poly(oxyéthylène)dihydroxy de masse $\overline{Mn}$ = 2250.

Essai	$\frac{[OH]}{[COOH]}$	Conditions opératoires	Taux de conversion du PEG (% en masse)	$[\eta]$ 25°C m-crésol
1	0,68	4 h - 0,1 Torr	71	0,80
2	0,82	260°C	77	0,95
3	1	catalyseur :	81	1,45
4	1,27	$Ti(OBu)_4$ 0,3 %	79	1,0
5	1,5	en masse par rapport à l'ensemble des réactifs	77	0,95

Tableau III.3

On remarque que les variations du taux de conversion de l'oligomère poly(oxyéthylène)dihydroxy sont assez faibles, alors que les variations de la viscosité intrinsèque en fonction du rapport $\frac{[OH]}{[COOH]}$ sont très importantes. Nous avons tracé la courbe $[\eta] = f\left(\frac{[OH]}{[COOH]}\right)$ pour bien montrer l'importance de l'influence de la stoechiométrie des groupements terminaux antagonistes sur la masse molaire du copolycondensat séquencé produit (figure III.3)

III.1.2.- Synthèse de copolycondensats bi et triséquencés

Pour les besoins de l'étude cinétique (chapitre IV), nous avons été amenésà préparer des polycondensats séquencés polyamide (11-séq-oxyéthylène) de masses molaires peu élevées et bien déterminées. Pour cela, nous avons préparé des composés bi et triséquencés en utilisant les différents oligomères que nous avons décrits dans le chapitre précédent.

Le composé biséquencé **a** été préparé à partir d'oligomères polyamides monoacides (limités à l'acide stéarique) et d'oligomères poly(oxyéthylène)monohydroxy vendus par la Société américaine POLYSCIENCE. Les masses molaires sont respectivement $\overline{Mn}$ = 2300 pour le polyamide et $\overline{Mn}$ = 7
pour le poly(oxyéthylène)monohydroxy.

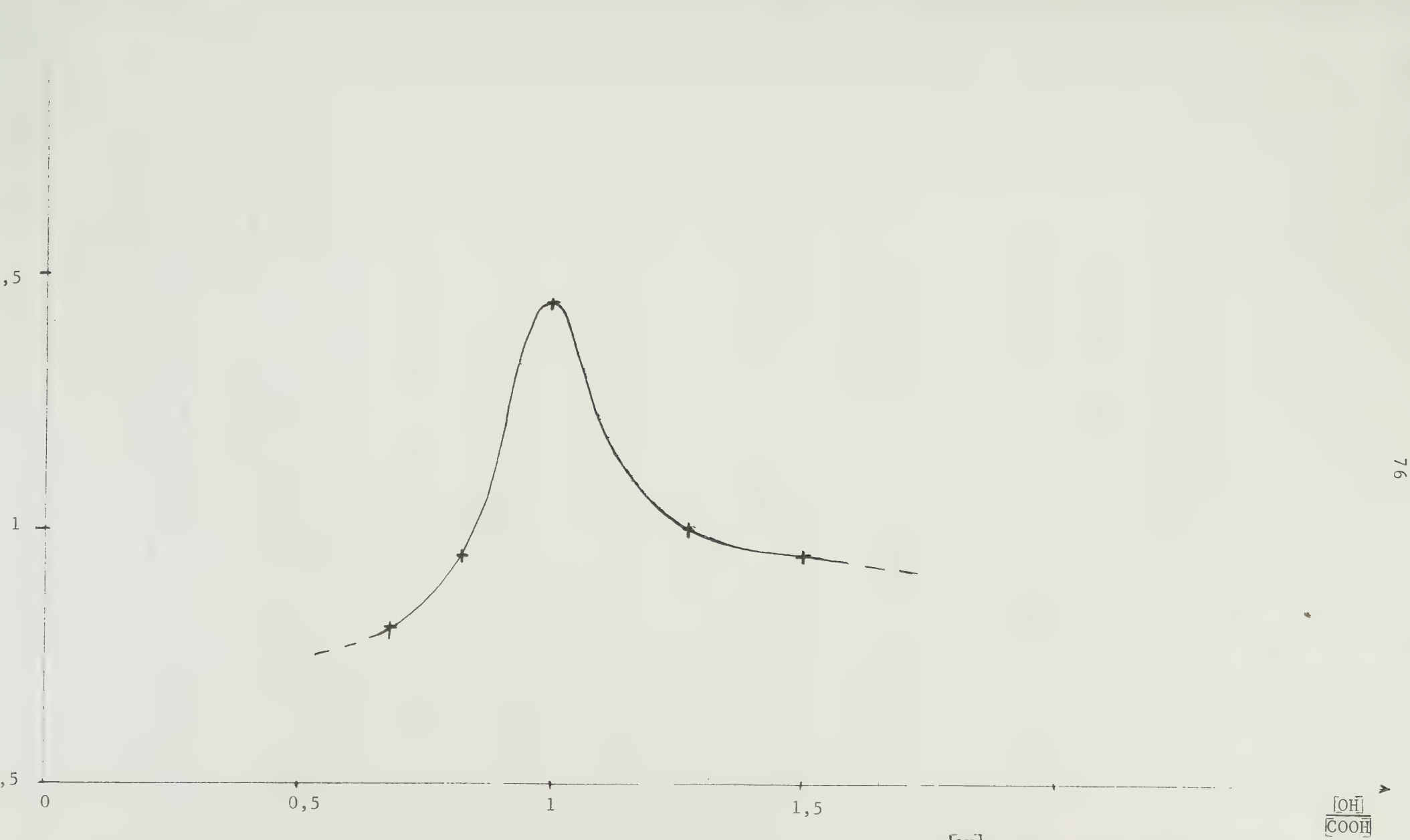
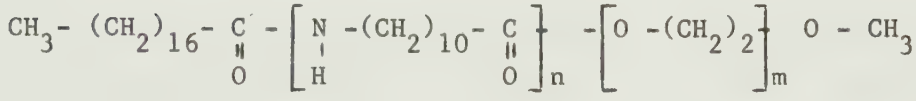


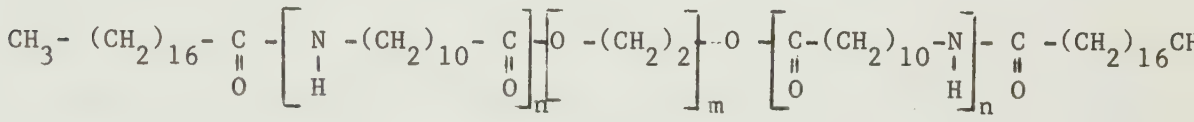
Figure III.3 - Variations de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction du rapport $\frac{[OH]}{[COOH]}$ (θ = 260°C ; t = 4 heures ; pression = 0,1 Torr ; catalyseur : $Ti(OBu)_4$, 0,3 % ; $\overline{Mn}$ PA = 2090 - $\overline{Mn}$ PEG = 2250)

Les conditions opératoires sont les mêmes que pour la synthèse d'un copolycondensat pluriséquencé.

Le produit obtenu a pour formule :

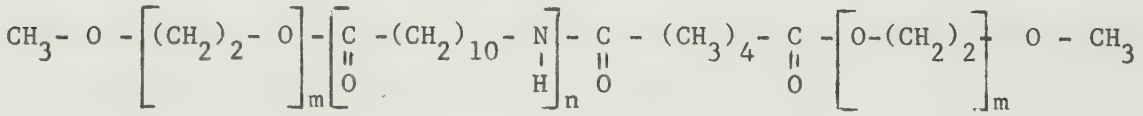


Les copolycondensats triséquencés sont préparés en utilisant soit un polyamide monoacide et un poly(oxyéthylène)dihydroxy pour obtenir un copolycondensat séquencé du type :



PA — PEG — PA

soit un poly(oxyéthylène)monohydroxy et un polyamide diacide pour obtenir un copolycondensat séquencé du type :



PEG — PA — PEG

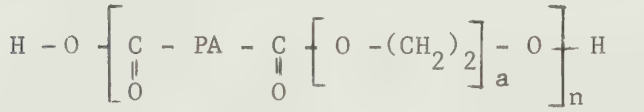
Il est évident que dans le cas de ces produits il est impossible de déterminer la masse molaire par dosage de groupements terminaux. Il est nécessaire de faire appel aux méthodes physiques : chromatographie d'exclusion (GPC), tonométrie.

Dans tous les cas, les taux de conversion du poly(oxyéthylène) consommé atteignent au moins 95 %, c'est à dire que le séquençage est presque total.

III.1.3.- Synthèse de copolycondensats séquencés à partir d'oligomères polyamides 11 et d'éthylène glycol,de diéthylène glycol et de triéthylène glycol

Il ne s'agit plus à proprement parler de copolycondensats séquencés poly(amide-séq-éther) ; cependant, ces produits peuvent présenter de l'intérêt au point de vue textile.

La synthèse de ces produits de structure :



où a = 1,2 ou 3

est légèrement différente de celle d'un séquencé poly(amide-séq-oxyéthylène). Nous avons déjà évoqué ce problème au chapitre précédent (estérification en masse II.1.2.c). Contrairement à ce que nous disions pour la synthèse des esters, il s'agit ici d'atteindre des composés de masses molaires élevées, donc il faut après avoir formé l'ester glycolique au reflux du glycol, effectuer la réaction sous pression réduite à 260°C jusqu'à ce que la viscosité intrinsèque soit suffisamment élevée (1,3 - 1,4) (voir tableau II.1). Il faut, là aussi, travailler en présence de catalyseur ($Ti(OBu)_4$) avec un large excès de glycol.

III.1.4.- Synthèses diverses

III.1.4.a - Séquençage à partir d'un polyamide diester

Nous avons fait quelques essais de séquençage à partir d'oligomères polyamides diesters. Nous avons en conséquence préparé des oligomères polyamides terminés soit par deux fonctions carboxylates de benzyle, soit par deux fonctions carboxylates d'éthylène glycol et ayant une masse molaire $\overline{Mn}$ d'environ 2000, et nous les avons fait réagir avec un oligomère poly(oxyéthylène)dihydroxy de masse molaire $\overline{Mn}$ = 975, en présence de

$Ti(OBu)_4$ dans des conditions expérimentales identiques à celles employées pour polycondenser le polyamide diacide et le poly(oxyéthylène)dihydroxy. Les résultats sont donnés par le tableau III.4.

Essai	Nature du polyamide	Taux de conversion du PEG (% en masse)	$[\eta]$ 25°C m-crésol
1	Diester benzylique	96	1,3
2	Diester d'éthylène glycol	90	1,1
3	Diacide	94	1,35
θ = 260°C ; pression : 0,1 Torr ; durée : 1 heure			

Tableau III.4

On constate que le fait d'utiliser un diester au lieu d'un diacide n'augmente pas l'efficacité de la réaction du séquençage, mais ne la diminue pas non plus.

De plus, ce type de synthèse demande la préparation du diester avant le séquençage, ce qui constitue une étape de plus que pour le séquençage à partir du diacide. Nous avons donc délaissé cette voie ; il est cependant intéressant de noter que la réaction de transestérification peut être utilisée.

III.1.4.b - Préparation de copolycondensats séquencés à partir d'oligomères poly(oxypropylène) et poly(oxytétraméthylène)ω,ω'dihydroxy

Nous avons également réalisé quelques essais de séquençage avec du polyamide 11 diacide et des oligomères poly(oxypropylène) et poly(oxytétraméthylène)ω,ω'dihydroxy. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.5.

Essai	Polyéther Mn = 1000	Taux de conversion du polyéther (%)	$[\eta]$ 25°C m-crésol
1	PEG	95	1,7
2	PTMG	95	1,8
3	PPG	79	0,9
Polyamide 11 diacide : Mn = 2090 ; catalyseur : $Ti(OBu)_4$: 0,3% Durée : 1 h 30 ; θ = 260°C ; pression : 0,1 Torr			

Tableau III.5

On remarque que les résultats obtenus avec le poly(oxytétraméthylène)$\omega.\omega'$dihydroxy (PTMG) et le poly(oxyéthylène)$\omega.\omega'$dihydroxy (PEG) sont très voisins, ce qui semble normal si on tient compte de la grande analogie de structure :

PEG : $HO\left[CH_2-CH_2-O\right]_n H$

PTMG : $HO\left[CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O\right]_n H$

alors que le poly(oxypropylène)dihydroxy (PPG) est beaucoup moins réactif. Cela est dû à la présence des fonctions alcools secondaires qui sont moins réactives que les fonctions alcools primaires, vis-à-vis des acides carboxyliques. Le poly(oxypropylène)$\omega.\omega'$dihydroxy a pour structure :

PPG : $HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-O-(CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CHO})_n-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OH$

D'autre part, on sait que le poly(oxypropylène) est beaucoup plus sensible à la dégradation thermique que les autres polyéthers (59). Il se pose avec ce produit un problème de compatibilisation avec le polyamide très difficile à résoudre comme le montre le tableau III.6.

On constate d'après ces résultats qu'il est nécessaire de travailler avec des oligomères poly(oxypropylène)dihydroxy de masses molaires inférieures à $\overline{Mn}$: 2000 et des oligomères polyamides de masses molaires égales environ à 3000.

Essai	$\overline{Mn}$ polyamide	$\overline{Mn}$ PPG	Taux de conversion du PPG (% en masse)	$[\eta]$ 25°C m-crésol	Remarques
1	2000	4000	-	-	2 phases
2	1000	4000	-	-	immiscibles
3	2000	2000	-	-	
4	1000	2000	-	-	
5	1000	1000	75	0,5	
6	2000	1000	89	0,65	
7	3000	1000	83	1,5	

θ = 280°C ; durée = 4 heures ; catalyseur : 0,3 % $Ti(OBu)_4$
pression = 0,1 Torr

Tableau III.6

Apparemment, il est nécessaire d'avoir, dans le cas des copolycondensats séquencés poly(amide-séq-oxypropylèneglycol) des chaines polyamides beaucoup plus longues que les chaines de poly(oxypropylène)dihydroxy, celles-ci devant avoir une masse molaire de l'ordre de 1000, afin de résoudre le problème de compatibilisation.

Nous n'avons noté aucun problème majeur pour la réalisation de séquencés poly(amide 11-séq-oxytétraméthylène).

III.2.- ETUDE DES DIFFERENTS PARAMETRES INFLUENCANT LA REACTION DE SEQUENCAGE

En plus de ceux étudiés jusqu'ici (masse molaire des oligomères nature et concentration du catalyseur), nous avons examiné d'autres paramètres ayant une influence sur la réaction de séquençage : durée de l'essai, température de réaction, vitesse d'agitation, pression dans le réacteur.

Nous avons travaillé dans deux types de réacteurs :

- réacteur de verre de petit volume pour l'étude de l'influence de la température et de la durée de réaction, sur 50 g de produits,

- réacteur en acier, de volume intérieur 2 litres, réalisé par SNPA, pour l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation et de la pression, sur 600 g de produits.

Les produits de départ utilisés sont :

- Polyamide 11 dicarboxylique de $\overline{Mn}$ = 2090, $[\eta]$ = 0,20
- Poly(oxyéthylène)dihydroxy de $\overline{Mn}$ = 975, $[\eta]$ = 0,07
- Catalyseur $Ti(OBu)_4$ 0,3 % en masse par rapport au mélange total

Nous avons veillé à toujours assurer la stoechiométrie en groupements terminaux -OH et -COOH.

III 2.1 - Influence de la durée de réaction

Nous avons effectué quatre séries d'essais à différentes températures : 220, 250, 260 et 280°C, la vitesse d'agitation et la pression étant fixées. Les conditions de montée en température sont toujours les mêmes : de l'ambiante à la température de l'essai en 25 mn, à pression atmosphérique sous courant d'azote, cette montée en température est

suivie d'une mise sous vide de 0,1 mm Hg. Le moment de mise sous vide est compté comme temps t = 0 pour la réaction. Nous avons, de plus, vérifié que lors de la mise sous vide, c'est à dire à t = 0, le taux de conversion du poly(oxyéthylène)dihydroxy était inférieur à 6 %.

Les résultats sont consignés dans le tableau III.7.

Essai	ϑ °C	t (h)	Taux de conversion du PEG % en masse (a)	$[\eta]$ 25°C m-crésol
1		0 h 15	40,0	0,23
2		0 h 30	57,6	0,26
3	220	1 h	75,6	0,29
4		2 h	91,5	0,30
5		3 h	93,7	0,34
6		0 h 30	83,6	0,59
7	250	1 h	92,2	0,96
8		2 h	94,6	1,50
9		2 h 30	95,4	1,72
10		0 h 15	74,8	0,48
11		0 h 30	87,0	0,75
12	260	0 h 45	93,4	1,11
13		1 h	94,0	1,35
14		1 h 30	95,0	1,71
15		0 h 15	89,8	0,70
16	280	0 h 30	94,0	1,14
17		0 h 45	95,0	1,65
Polyamide $\overline{Mn}$ 2000				0,20
Polyéthylène glycol $\overline{Mn}$ 1000				0,05

(a) La précision du 1/10° est justifiée au chapitre III.3.1.

Tableau III.7

Nous avons tracé les courbes donnant $[\eta]$ et le taux de conversion en poly(oxyéthylène) consommé en fonction du temps pour chaque température (figures III.4 et III.5).

On note qu'à 220°C, la viscosité intrinsèque ne semble pas dépasser celle d'un copolycondensat biséquencé alors que le taux de conversion du poly(oxyéthylène) atteint 94 %. Nous sommes en présence d'une réaction d'estérification entre un oligomère diacide et un oligomère diol sans polyestérification ultérieure.

On peut également remarquer que 90 % du poly(oxyéthylène) sont consommés dans le premier tiers de la durée de réaction. Le taux de conversion ne dépasse jamais 95 %.

III.2.2.- Influence de la température de réaction

Nous avons effectué une série d'essais en fixant la durée de réaction à 1 heure.

Les résultats sont reportés dans le tableau III.8.

Sur les figures III.6 et III.7, nous avons tracé les courbes donnant $[\eta]$ et le taux de conversion en fonction de la température.

Nous pouvons constater que, compte tenu de la limite supérieure de 280°C imposée par la stabilité thermique du poly(oxyéthylène), la température optimale de réaction se situe aux environs de 260°C.

Essai	θ °C	t (h)	Taux de conversion du PEG % en masse	$[\eta]$ 25°C m-crésol
1	200		33,0	0,20
2	220		75,6	0,29
3	240	1 h	87,2	0,60
4	250		92,2	0,96
5	260		94,0	1,35

Tableau III.8

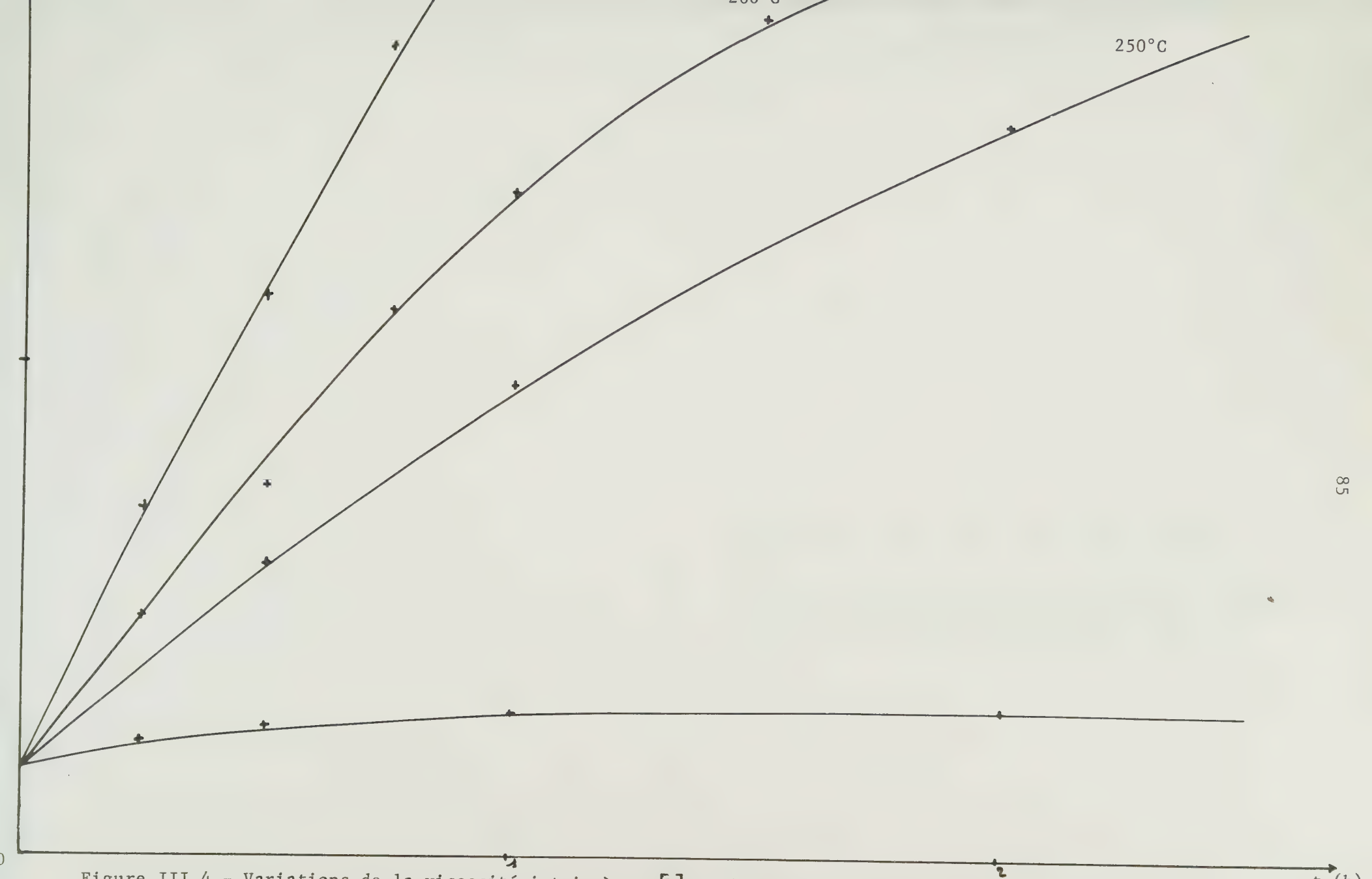


Figure III.4 - Variations de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction du temps, à différentes températures de réaction. (Pression = 0,1 Torr ; catalyseur = $Ti(OBu)_4$ 0,3 % ; $\overline{Mn}$ PA = 2090 ; $\overline{Mn}$ PEG = 975)

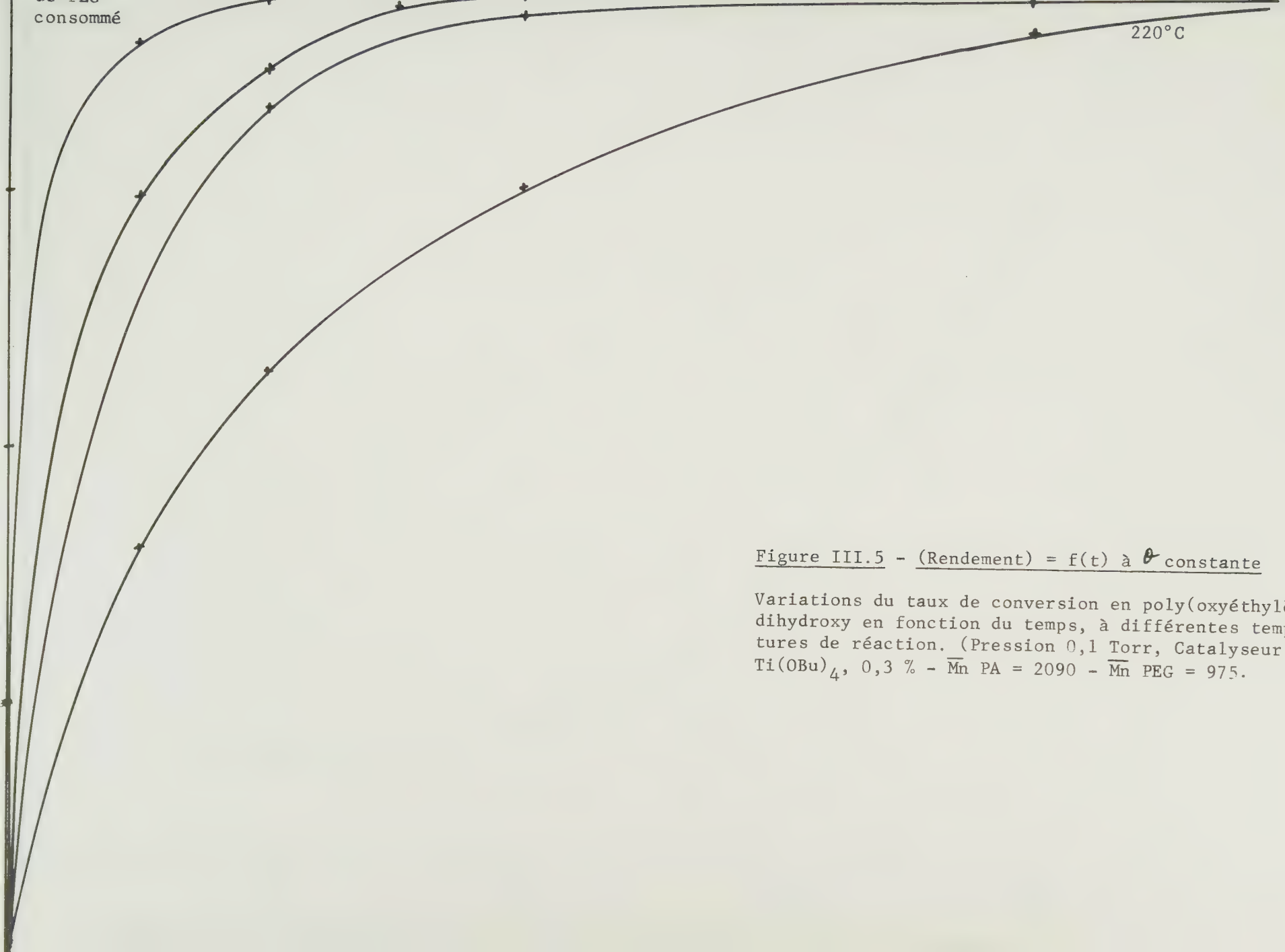


Figure III.5 - (Rendement) = f(t) à θ constante

Variations du taux de conversion en poly(oxyéthylène) dihydroxy en fonction du temps, à différentes températures de réaction. (Pression 0,1 Torr, Catalyseur : $Ti(OBu)_4$, 0,3 % - $\overline{Mn}$ PA = 2090 - $\overline{Mn}$ PEG = 975.

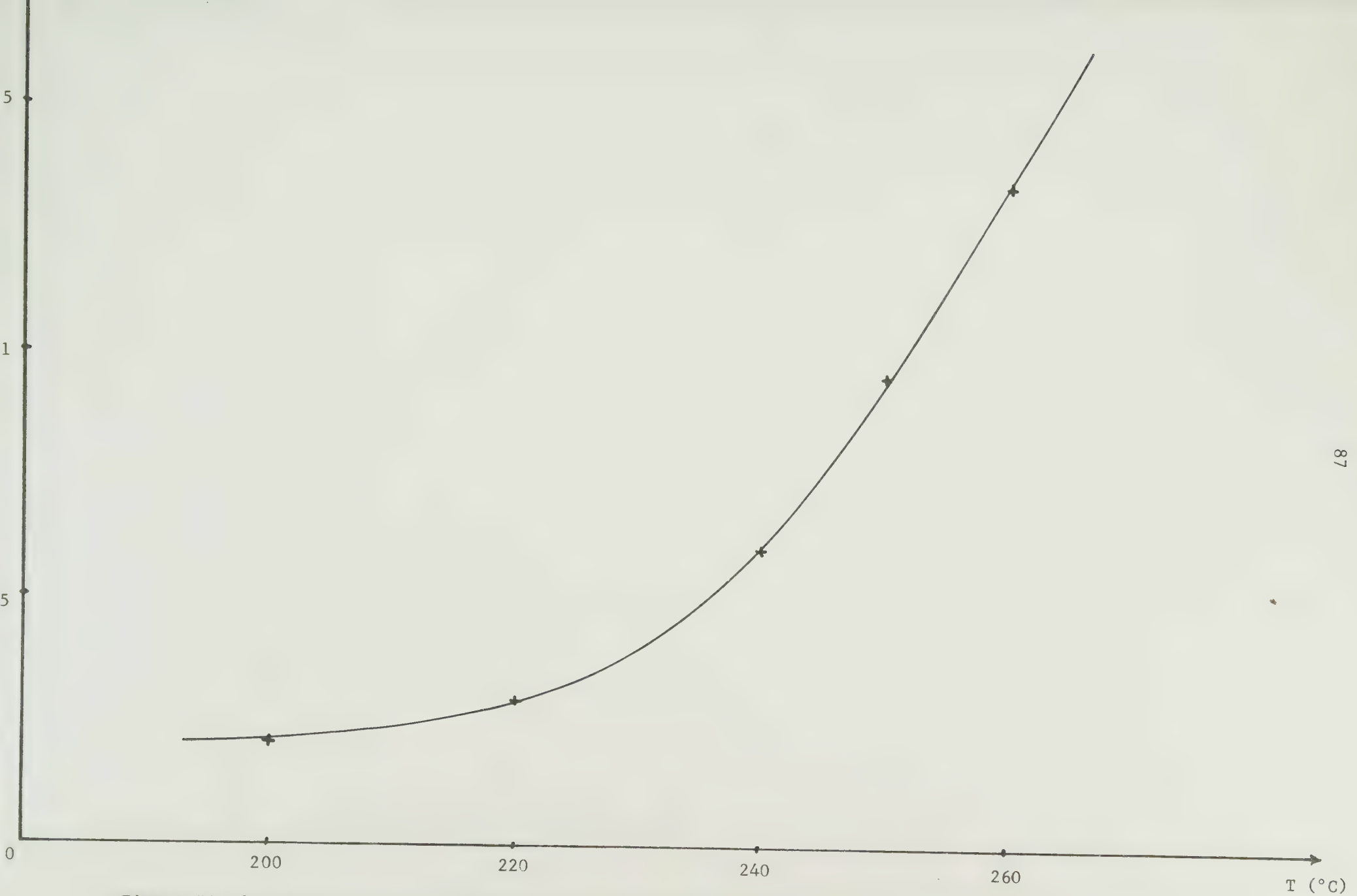


Figure III.6 - Variations de la viscosité intrinsèque [η] en fonction de la température.
(t = 1 h ; pression = 0,1 Torr

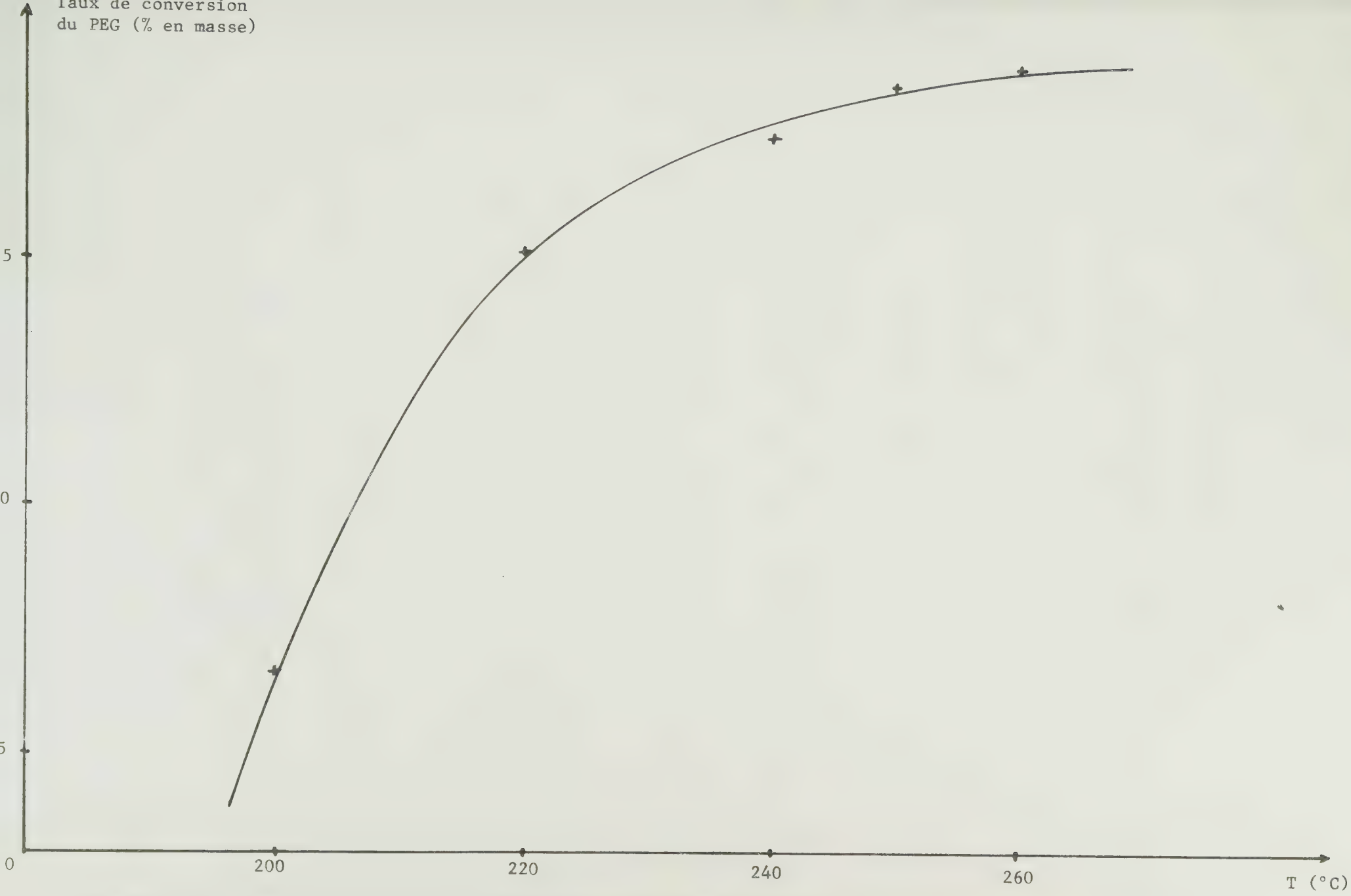


Figure III.7 - Variations du taux de conversion du polyoxyéthylène dihydroxy en fonction de la température.
(t = 1 h ; pression = 0,1 Torr ; catalyseur : $Ti(OR)_4$)

III.2.3.- Influence de la vitesse d'agitation V

Nous nous sommes fixés des conditions de montée en température et de pression les plus rigoureuses possibles, afin d'avoir une reproductibilité maximale.

- de 20°C à 270°C en 30 mn (mise en température)
- pression : 1,0 Torr
- durée de l'essai à 270°C : 45 mn

Nous avons utilisé un agitateur à ancre de diamètre extérieur 10 cm.

Les résultats sont reportés dans le tableau III.9. Nous avons tracé la courbe $[\eta] = f(V)$ (figure III.8) (V étant la vitesse d'agitatio en t/mn).

Il apparait une valeur optimale de la vitesse d'agitation pour laquelle la viscosité intrinsèque est maximum.

Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'au-dessus de cett vitesse, le produit adhérant sur l'axe de l'agitateur forme une masse qui ne peut plus être agitée. D'autre part, aux faibles vitesses d'agitation, la réaction se fait difficilement à cause de l'hétérogénéité de la masse réactionnelle, la mise en émulsion des deux produits se réalisant mal.

La vitesse d'agitation idéale dans ce réacteur est donc de 170 t/mn, ce qui correspond à une vitesse tangentielle de 0,9 m/s.

Compte tenu de la très grande importance de l'agitation sur l'avancement de la réaction, il serait bon d'envisager un autre type d'agitateur, plus efficace que l'agitateur à ancre.

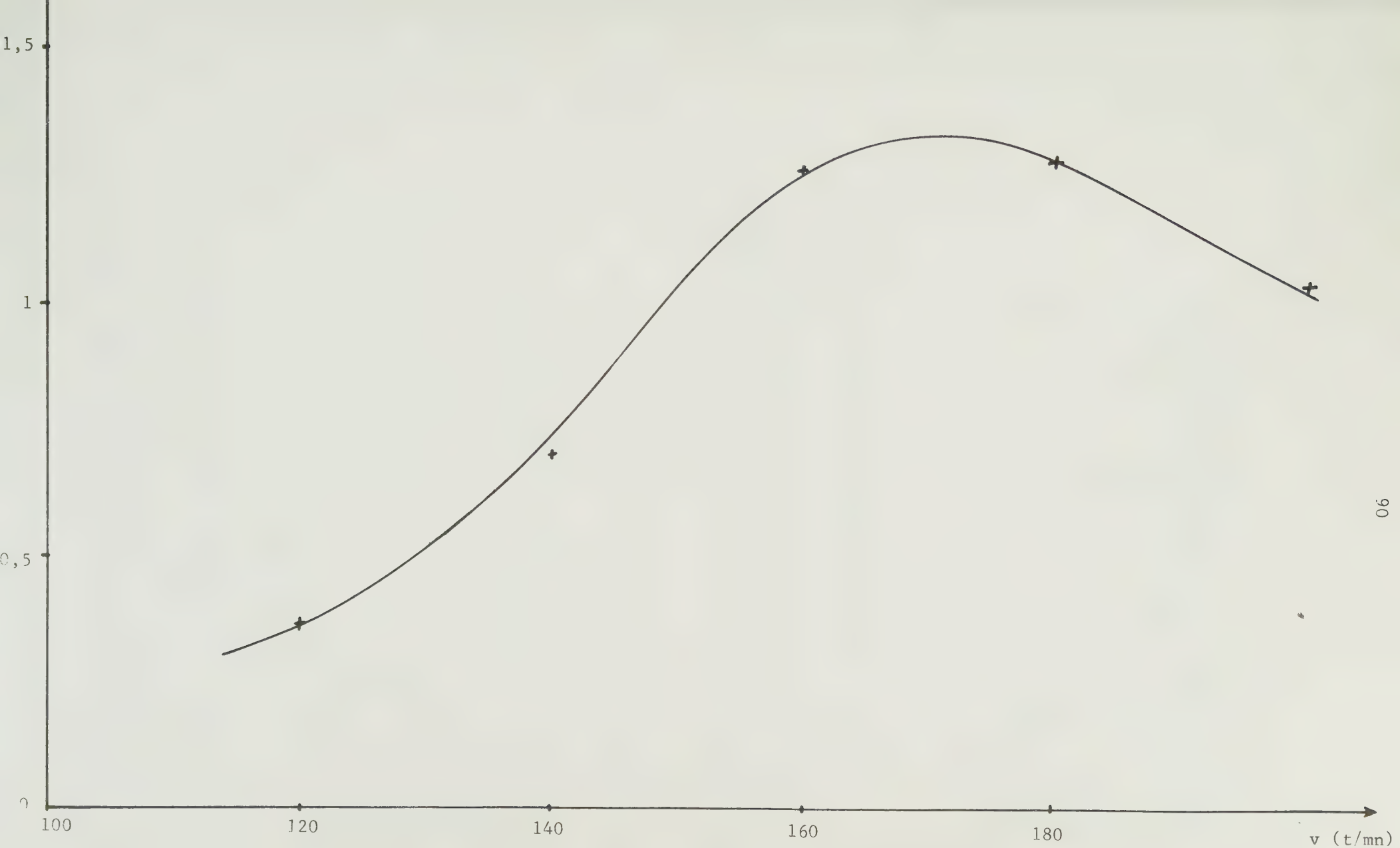


Figure III.8 - Variations de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la vitesse d'agitation.
(θ = 270°C ; t = 45 mn ; pression = 1 Torr ; catalyseur : $Ti(OBu)_4$, 0,3 % ;
$\overline{Mn}$ PA 11 = 2090 - $\overline{Mn}$ PEG = 975)

Essai	Vitesse (t/mn)	$[\eta]$	$\overline{Mw}$
1	120	0,37	7400
2	140	0,70	15800
3	160	1,27	32400
4	180	1,28	32700
5	200	1,04	25500

Tableau III.9

III.2.4.- Influence de la pression p (Torr)

Nous avons effectué une série d'essais en fixant la vitesse d'agitation à 160 t/mn et en gardant les mêmes conditions de température et de durée que dans l'étude précédente. Nous avons fait varier la pression d'un essai à l'autre.

Les résultats sont reportés dans le tableau III.10 :

Essai	Pression (Torr)	$[\eta]$	$\overline{Mw}$
1	0,5	1,45	38000
2	0,7	1,37	35500
3	1	1,27	32400
4	5	0,75	17200
5	10	0,40	8300

Tableau III.10

Nous avons tracé la courbe $[\eta] = f(p)$ (figure III.9).

L'influence de la pression sur l'avancement de la réaction, alors qu'il s'agit d'une polyestérification, est due à la viscosité él

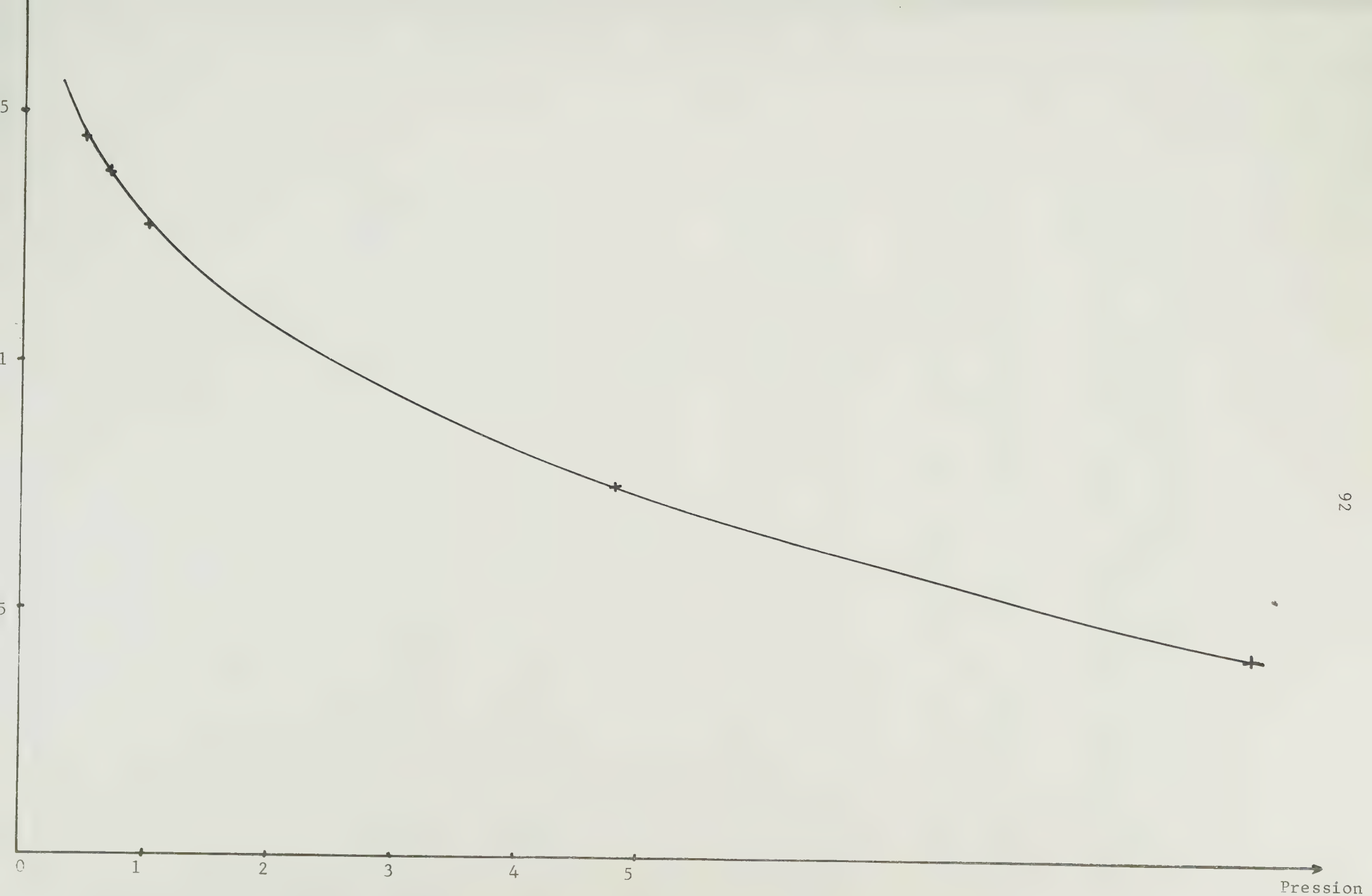


Figure III.9 - Variations de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la pression.
(θ = 270°C ; t = 45 mn ; x = 160 t/ m^3)

du milieu réactionnel à l'état fondu. L'élimination de l'eau formée nécessaire au déplacement de l'équilibre de la réaction, est gênée par cette haute viscosité et doit être favorisée par la mise sous pression réduite.

Il est donc nécessaire d'effectuer la réaction de séquençage sous une pression inférieure à 1 Torr. Cela permet d'avoir une durée de réaction relativement courte, diminuant ainsi les risques de dégradation des produits à ces hautes températures.

Cette étude dans son ensemble nous a permis de cerner les conditions opératoires optimales pour réaliser la réaction de séquençage Si on tient compte du fait que la durée de réaction doit être relativement courte pour éviter les dégradations d'origine thermique, on peut dès à présent fixer les trois autres paramètres physiques de la réaction

- température : 260°C
- agitation (vitesse tangentielle) : 0,9 m/s
- pression inférieure à 1 Torr

la durée de réaction dépendant alors de la masse moléculaire, donc de la viscosité intrinsèque du produit que l'on veut obtenir.

Nous avons noté au cours de nos essais sur réacteur de 2 litre l'existence d'un autoéchauffement non négligeable (de 20 à 30°C) dû au cisaillement. Il faudra tenir compte de ce phénomène pour tout essai en quantités plus importantes.

III.3.- CARACTERISATION DES POLYCONDENSATS SEQUENCES OBTENUS

III.3.1.- Etude du taux de conversion du poly(oxyéthylène)

Nous avons suivi l'avancement de la réaction en étudiant le rendement en poly(oxyéthylène) consommé au cours du temps.

Pour cela, il a été nécessaire de travailler dans des conditio de reproductibilité assez sévères.

Nous avons broyé finement tous les produits dans un broyeur type "Culatti" de façon à obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 1 mm. Nous les avons au préalable refroidis dans l'azote liquide (sino il est impossible de les broyer compte tenu de leur élasticité).

Ces produits sont ensuite extraits au benzène dans un extracte de Kumagawa pendant 24 heures, durée au-delà de laquelle on n'observe plus d'extraction du poly(oxyéthylène). Le poly(oxyéthylène) qui n'est pas entré en réaction passe donc dans la phase benzénique. On évapore ensuite le solvant dans un évaporateur rotatif sous vide et on pèse la quantité de poly(oxyéthylène) récupéré. Connaissant la quantité de produit introduite dans la cartouche de l'extracteur, on en déduit le taux de conversion.

Cette technique est applicable à tous les polycondensats pluri séquencés. Le produit récupéré après évaporation du solvant ne contient que très peu d'azote (0,1 % au maximum) ce qui signifie que seul le poly (oxyéthylène) a été extrait. Par contre, nous avons constaté que pour le bi et triséquencés, le taux d'azote dans le produit récupéré pouvait aller jusqu'à 2 %, ce qui signifie que du polyamide non modifié ou du produit séquencé ont été extraits. Nous avons donc, pour ces produits, utilisé comme solvant d'extraction l'hexafluoroisopropanol pendant 48 h et nous n'avons extrait que du poly(oxyéthylène).

Cette méthode est reproductible et présente une incertitude inférieure à 5 % pour les plus faibles quantités de poly(oxyéthylène) récupérées après extraction (c'est à dire n'ayant pas réagi). Cette erreur est due essentiellement au broyage, la granulométrie de 1 mm est apparue comme étant optimale, mais il y a évidemment une certaine dispersion et l'extraction des granulés plus gros n'est pas complète.

III.3.2.- Dosage des groupements terminaux

* Dosage des -COOH

Ce type de groupements terminaux se dose de la même manière que les groupements terminaux -COOH des oligomères polyamides, c'est à dire par potentiométrie d'après la méthode mise au point par Conix (48)

Il est néanmoins évident que lorsque les masses molaires des produits séquencés deviennent élevées, il est nécessaire d'utiliser une solution titrante plus diluée (0,01N) pour avoir une meilleure précision ; cependant, cela augmente les risques de reprécipitation au cours du dosage.

Notons que l'incertitude du dosage pour des produits de masses molaires inférieures à 15000, c'est à dire pour des taux de $[COOH]$ supérieurs à 0,065 $meq\,H^{\oplus}\,g^{-1}$, reste de l'ordre de 5 à 10 %.

* Dosage des -OH

Il s'agit d'un dosage en deux étapes, d'après une méthode mise au point par KERN (60) et reprise par JASSE (61). Elle consiste à faire réagir les groupements hydroxyles terminaux sur l'anhydride succinique et à doser les groupements terminaux -COOH totaux après traitement. Les détails opératoires sont donnés dans la partie expérimentale.

Le tableau III.11 donne quelques résultats de dosages effectué sur différents produits bruts (avant tout traitement).

Essai	COOH $meqH^+/g$	COOH + OH $meqH^+/g$	$\overline{Mn}$	$\overline{Mn}$ (GPC)	$[\eta]$ 25°C m-crésol
1	0,187	0,353	5500 ± 200	5250	0,50
2	0,090	0,176	11100 ± 300	11170	1,00
3	0,080	0,162	12300 ± 300	12000	1,15
4	0,071	0,150	13300 ± 700	13800	1,50
5	0,054	0,110	18400 ± 900	17900	2,1

Tableau III.11

Plusieurs constatations s'imposent :

- Aux erreurs d'expérience près, les dosages des fonctions -COOH et -OH terminales donnent les mêmes valeurs de $\overline{Mn}$. C'est à dire que statistiquement à tout moment les concentrations en groupements terminaux -COOH et en groupements terminaux -OH dans le milieu réactionnel sont égales. Ces résultats ayant été vérifiés sur des produits de masses molaires très différentes et les dosages des groupes OH étant très longs à réaliser, nous avons décidé de calculer les $\overline{Mn}$ des produits séquencés à partir des dosages de -COOH en tenant compte d'une incertitude de l'ordre de 10 %.

- Les résultats obtenus par dosages de groupements terminaux concordent avec les valeurs données en chromatographie d'exclusion (GPC).

III.3.3.- Détermination des masses molaires par GPC et par viscosimétri

III.3.3.a - GPC

L'étude a été réalisée dans les mêmes conditions que l'étude des oligomères polyamides et polyéthers. Les colonnes étant étalonnées pour les polyamides, nous avons fait les corrections de même type que pour les polyéthers à l'aide d'un facteur $K' = \frac{Q\ PA\text{-}PEG}{Q\ PA}$,

Q étant une masse par unité de longueur de chaines supposées étirées en zig zags plans (voir II.2.2.b).

On a : $Q\ PA = 12,3\ \mathring{A}^{-1}$

$Q\ PA\text{-}PEG = 13,43\ \mathring{A}^{-1}$

On a fait une hypothèse supplémentaire ; la composition des chaines est indépendante de leur masse molaire, ce qui n'est cependant vrai qu'au-delà d'une certaine valeur de celle-ci.

La reproductibilité de la méthode est de $\pm$ 3 %.

Il aurait fallu, pour une meilleure détermination des masses molaires, utiliser un étalonnage universel en volume hydrodynamique, c'est à dire en $[\eta]M$, quantité qui lui est proportionnelle. Cela demand de disposer d'un détecteur viscosimétrique continu monté en sortie de colonnes (en plus du détecteur réfractométrique classique).

Le tableau III.12 donne quelques résultats obtenus en GPC pou des copolymères séquencés poly(amide 11-séq-oxyéthylène).

Essai	$\overline{Mn}$ dosage	$\overline{Mn}$ GPC	$\overline{Mw}$ GPC	$I = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$	$[\eta]$
1	5500	5200	10500	2,0	0,50
2	11100	11100	25000	2,25	1,00
3	12300	12000	32300	2,6	1,15
4	13300	13800	39400	2,8	1,50
5	18400	17900	85200	4,7	2,1

Tableau III.12

Nous avons, à partir des différents résultats de GPC, considéré l'évolution de l'indice de polydispersité $I = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$ avec la masse moléculaire en poids $\overline{Mw}$. Nous avons donc tracé la courbe $I = f(\overline{Mw})$(courb III.10). Cette courbe nous montre que la polydispersité varie régulièrement avec la masse molaire moyenne en poids. La connaissance de cette courbe permet de déterminer la masse molaire en nombre à partir de la masse molaire en poids pour tous pluriséquencés poly(amide 11-séq-oxyéthylène) de ce type, avec une précision de l'ordre de 5 %.

III.3.3.b - Viscosimétrie

Les mesures de viscosité des copolymères séquencés ont été réalisées dans le m-crésol à 25°C.

Nous avons reporté, sur la figure III.11 les différentes courbes $\frac{\eta spe}{C} = f(C)$ pour différentes masses molaires de copolymères séquencés à partir de polyamide 11 de masse $\overline{Mn}$ = 2090 et polyoxyéthylène de masse $\overline{Mn}$ = 975. Dans le tableau III.13 nous avons reporté les valeurs des pentes et de k' :

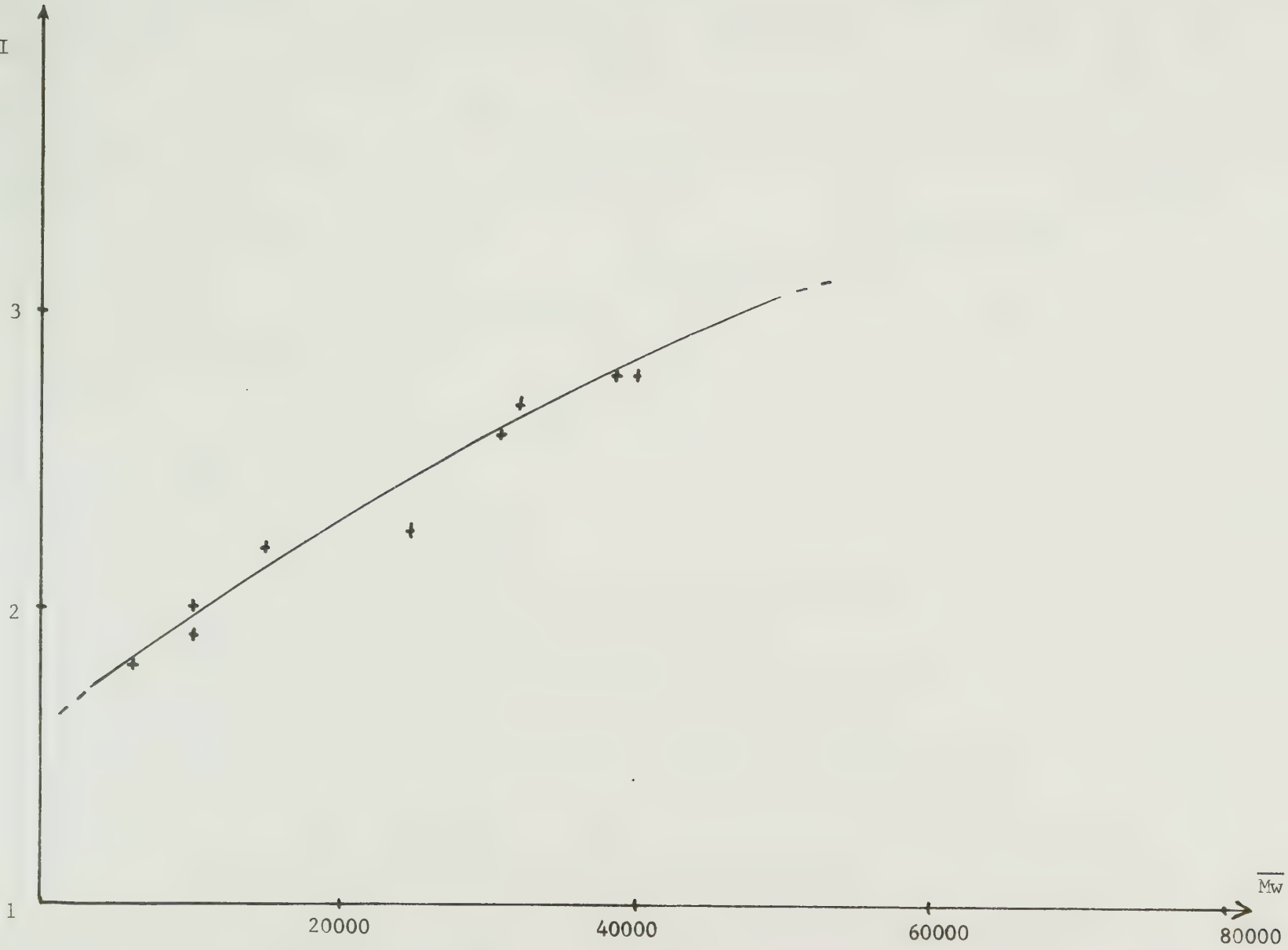


Figure III.10 - Variations de l'indice de polydispersité I, en fonction de la masse molaire moyenne en poids $\overline{Mw}$, pour des polycondensats séquencés poly(amide 11-séq-oxyéthylène) - ($\overline{Mn}$ PA = 2090 ; $\overline{Mn}$ PEG = 975 ; $6000 < Mw < 50000$)

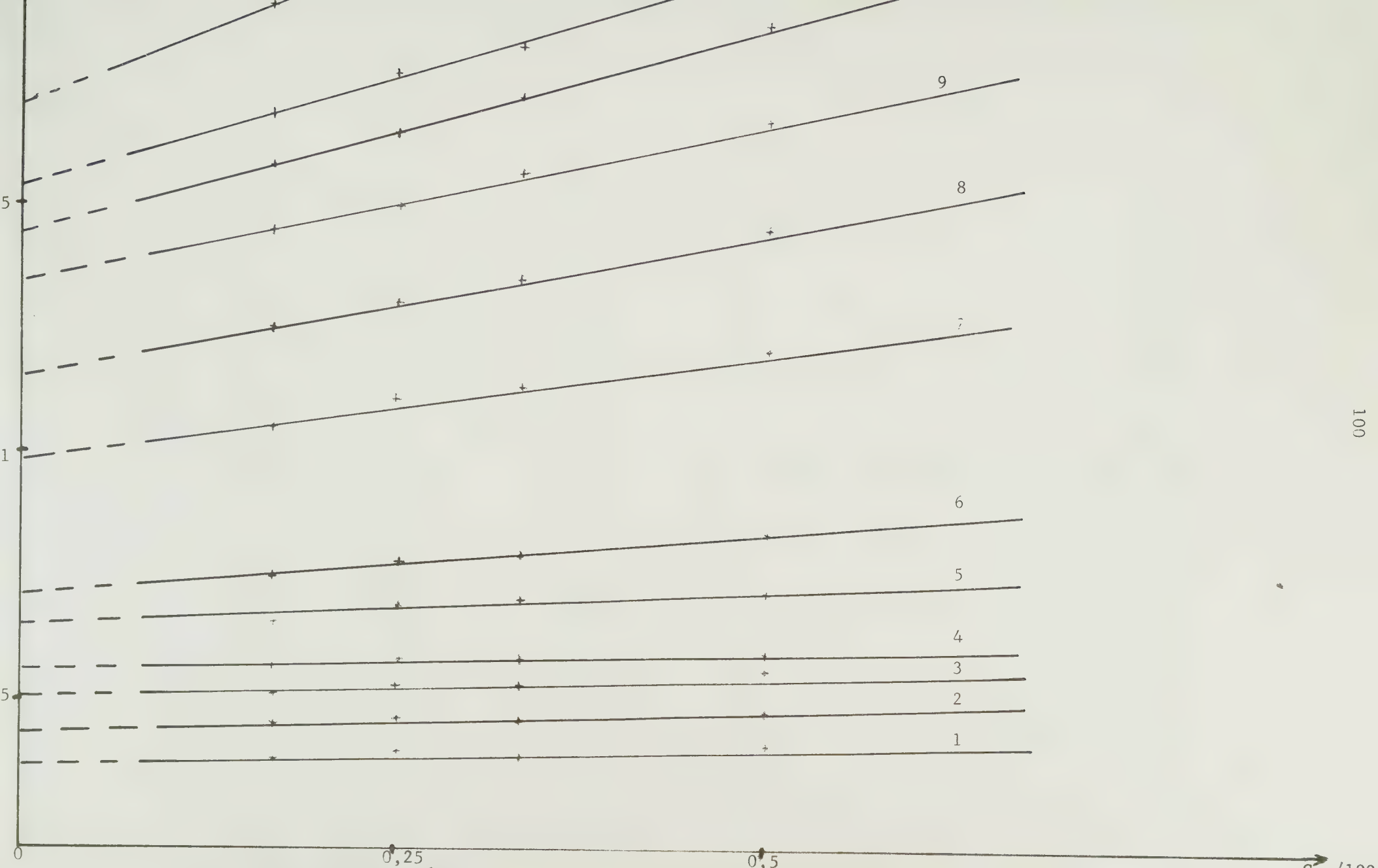


Figure III.11 - Variations de $\frac{\eta_{spe}}{C}$ en fonction de C pour des poly(amide-séq-oxyéthylène) de différentes masses molaires ($\overline{Mn}$ PA = 2090 ; $\overline{Mn}$ PEG = 975)

Essai	$[\eta]$	$\overline{Mw}$	Pente = $k'[\eta]^2$	k'
1	0,36	6850	0,08	0,62
2	0,43	8500	0,09	0,49
3	0,5	10100	0,12	0,48
4	0,56	11400	0,12	0,38
5	0,65	13700	0,14	0,33
6	0,71	16300	0,25	0,50
7	1	22800	0,42	0,42
8	1,15	27600	0,60	0,45
9	1,35	33500	0,68	0,37
10	1,45	36200	0,80	0,38
11	1,55	39200	0,88	0,37
12	1,7	72300	1,2	0,42

Tableau III.13

On constate que k' se situe autour d'une valeur fixe, mais il n'est pas possible, compte tenu des imprécisions, de tirer des conclusions autres qu'une valeur moyenne :

$$k' = 0,42 \pm 0,08$$

Cette valeur k', liée au couple solvant-soluté, n'est donc pas dépendante de la longueur des chaines des copolycondensats séquencés comme cela semble être le cas pour les chaines des oligomères polyamides.

D'autre part, si on trace la courbe $[\eta] = f(\frac{\eta \text{ spe}}{C})$ pour les valeurs de $\frac{\eta \text{ spe}}{C}$ correspondant à C = 0,5 g/100 cm3, on constate (courbe III.12) que c'est une droite (aux erreurs d'expérience près), d'équation

$$[\eta] = 0,70 \left(\frac{\eta \text{ spe}}{C}\right) + 0,15 \qquad \text{pour C = 0,5 g/100}$$

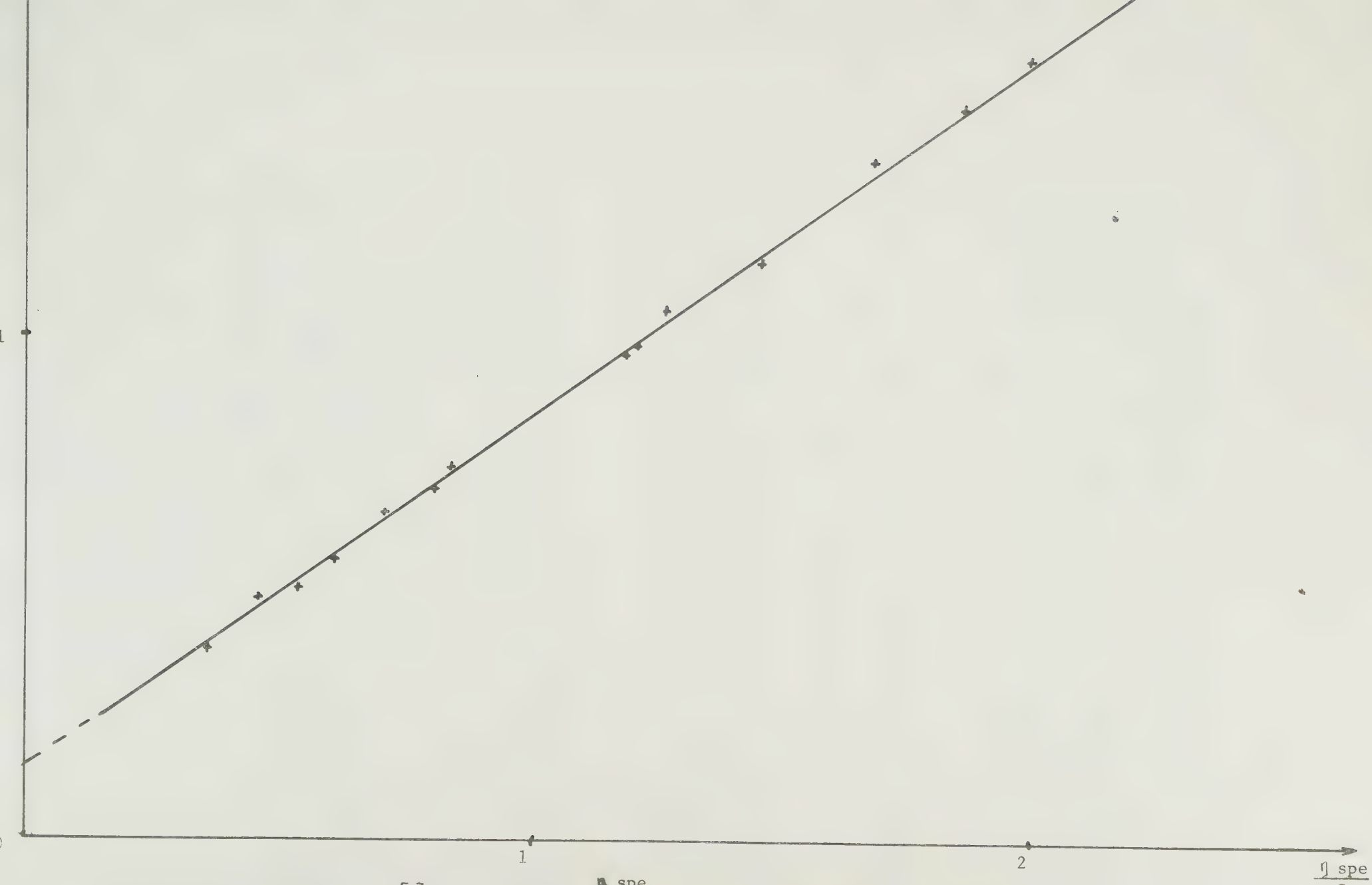


Figure III.12 - Variations de $[\eta]$ en fonction de $\frac{\eta_{spe}}{C}$ (C = 0,5 g/100 cm3) pour les poly(amide-séq-oxyéthylène) ($\overline{Mn}$ PA = 2090 ; $\overline{Mn}$ PEG = 975)

Cette équation permet d'obtenir, pour des contrôles de routine la viscosité intrinsèque dans le m-crésol à 25°C, à partir d'une seule valeur de $\frac{\eta_{spe}}{C}$, donc d'une seule mesure de viscosité. Il faut noter cependant que ceci n'est valable que pour des copoly(éther-séq-amide) réalisés à partir des mêmes oligomères (PA 11 - $\overline{Mn}$ = 2090 et PEG - $\overline{Mn}$ = 975) et dans des conditions identiques. Nous ne pouvons pas actuellement dire si cela est également valable pour des copolymères préparés par lots de plus de 600 g.

III.3.4.- Analyse thermique différentielle - Analyse thermogravimétrique

III.3.4.a - Analyse thermique différentielle

Cette étude a été réalisée sur un appareil Du Pont 990 avec DSC (Differential Scanning Calorimeter). Nous avons étudié différents types de copolycondensats séquencés poly(amide 11-séq-oxyéthylène) préparés à partir d'oligomères polyamides de $\overline{Mn}$ = 2090 et d'oligomères poly(oxyéthylène) de $\overline{Mn}$ = 975.

Les thermogrammes obtenus pour ces produits sont différents de ceux des oligomères constitutifs, indiquant ainsi une différence de structure. Nous décrirons plus en détail cette étude dans le chapitre "Structures" (chapitre V.2.).

III.3.4.b - Analyse thermogravimétrique

Nous avons étudié la dégradation d'un copolymère séquencé poly(amide 11-séq-oxyéthylène) réalisé à partir d'oligomères polyamides diacides $\overline{Mn}$ = 2090 et d'oligomères poly(oxyéthylène)dihydroxy de masse molaire $\overline{Mn}$ = 975, sur un appareil Du Pont 950, avec une vitesse de monté en température de 15°C/mn.

Nous avons reporté sur la figure III.13 les variations de perte de masse de l'échantillon en fonction de la température.

Le choix de cette vitesse de chauffage nous permet de comparer ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude de dégradation des oligomères. Cette comparaison est faite dans le tableau III.14 :

Produit	Début de dégradation (°C)	Taux de perte en poids			
		10 % (°C)	25 % (°C)	50 % (°C)	80 % (°C)
PA 11 2090	270	375	400	425	470
PEG 975	150	335	360	375	380
Séquencé $[\eta] = 1,5$	300	420	440	470	500

Tableau III.14

Il apparait que le copolymère séquencé présente une stabilité thermique bien supérieure à celle des oligomères qui le composent Ceci présente un grand intérêt pour la mise en oeuvre des produits séquencés extrusion, moulage, car dans ces opérations, il est parfois nécessaire de travailler bien au-dessus du point de fusion des produits (ici 172°C)

III.3.5 - Etude en spectrographie infra-rouge

Nous avons réalisé le spectre d'absorption infra-rouge d'un produit séquencé poly(amide 11-séq-oxyéthylène) ($\overline{Mn}$ amide = 2090, $\overline{Mn}$ oxyéthylène = 975). Nous l'avons analysé et comparé aux spectres des oligomères polyamide 11 diacide et poly(oxyéthylène)dihydroxy. Les résultats sont reportés dans le tableau III.15.

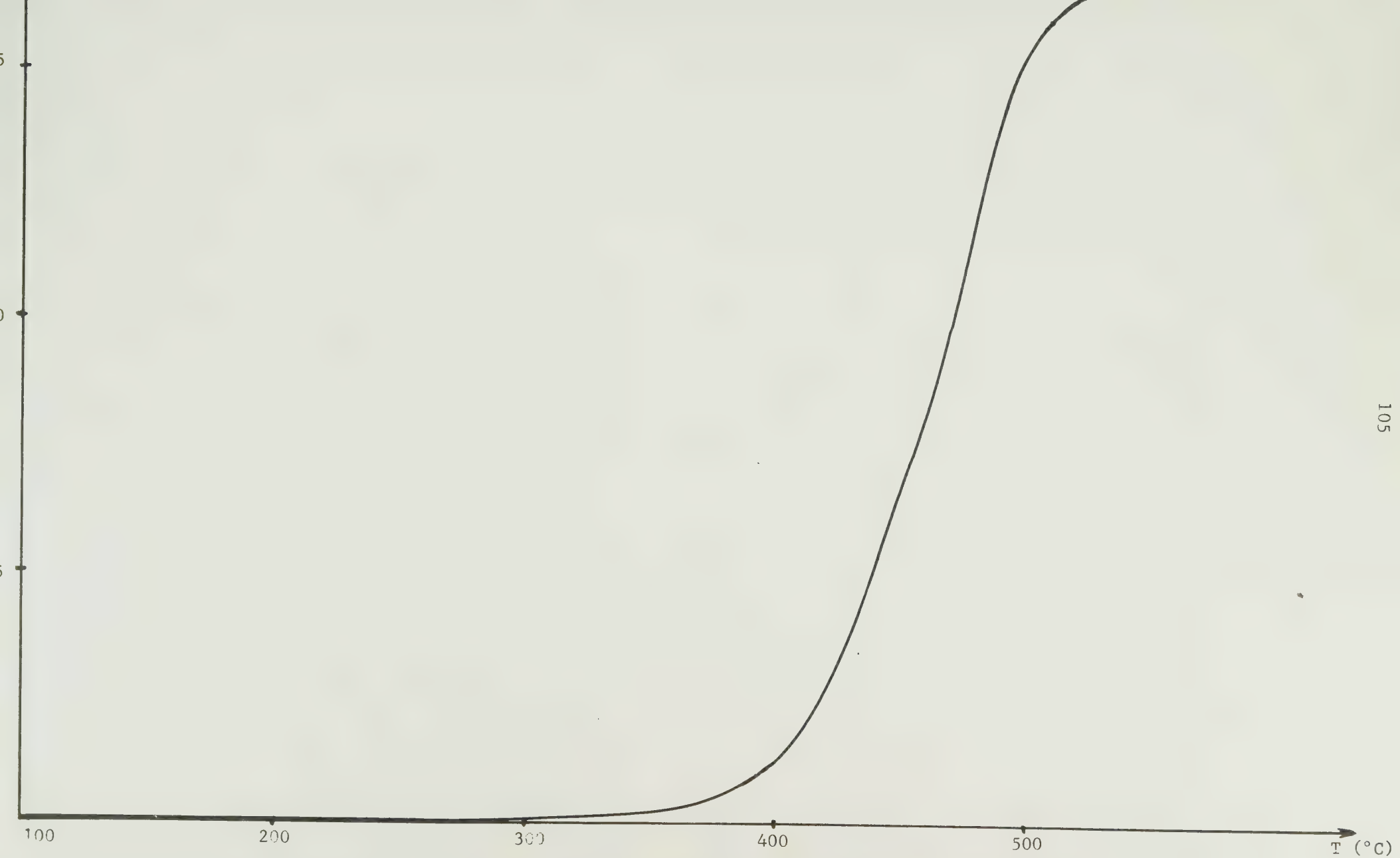


Figure III.13 - Variations de la perte de poids d'un polycondensat séquencé poly(amide-séq-oxyéthylène) en fonction de la température avec une vitesse de chauffage de $15°C.mn^{-1}$
($\overline{Mn}$ PA = 2090 ; $\overline{Mn}$ PEG = 975)

Bande (cm^{-1})	Vibrations	Polyamide 11	Poly(oxy-éthylène)	Copolycondensat séquencé
3500	-OH		intense	faible
3300	-N-H	x		x
3100	-N-H	x		faible
2920	$-CH_2-$	x	x	x
2850		x		x
1735	ester aliphatique			x
1710	-COOH	faible		
1660	-C=O	x		x
1550	-N-H	x		x
1460	$-CH_2-$	x	x	x
1100	-C-O-C-		intense	x

Tableau III.15

Les x indiquent que les bandes sont d'intensité moyenne. On observe donc que le produit séquencé, qui a une viscosité $[\eta] = 1,5$, et un rendement de 95 %, présente les caractéristiques du polyamide et du poly(oxyéthylène) (bandes à 3300 - 3100 - 1660 - 1550 pour l'un et à 3500 - 1100 pour l'autre). Mais on note la diminution de la bande correspondant aux -COOH et l'apparition d'une bande ester aliphatique à 1735 cm^{-1}. Cela confirme qu'il y a eu estérification et par ce fait, diminution de la concentration en -COOH et -OH par rapport à ce qu'elle serait dans un simple mélange (voir figure III.14).

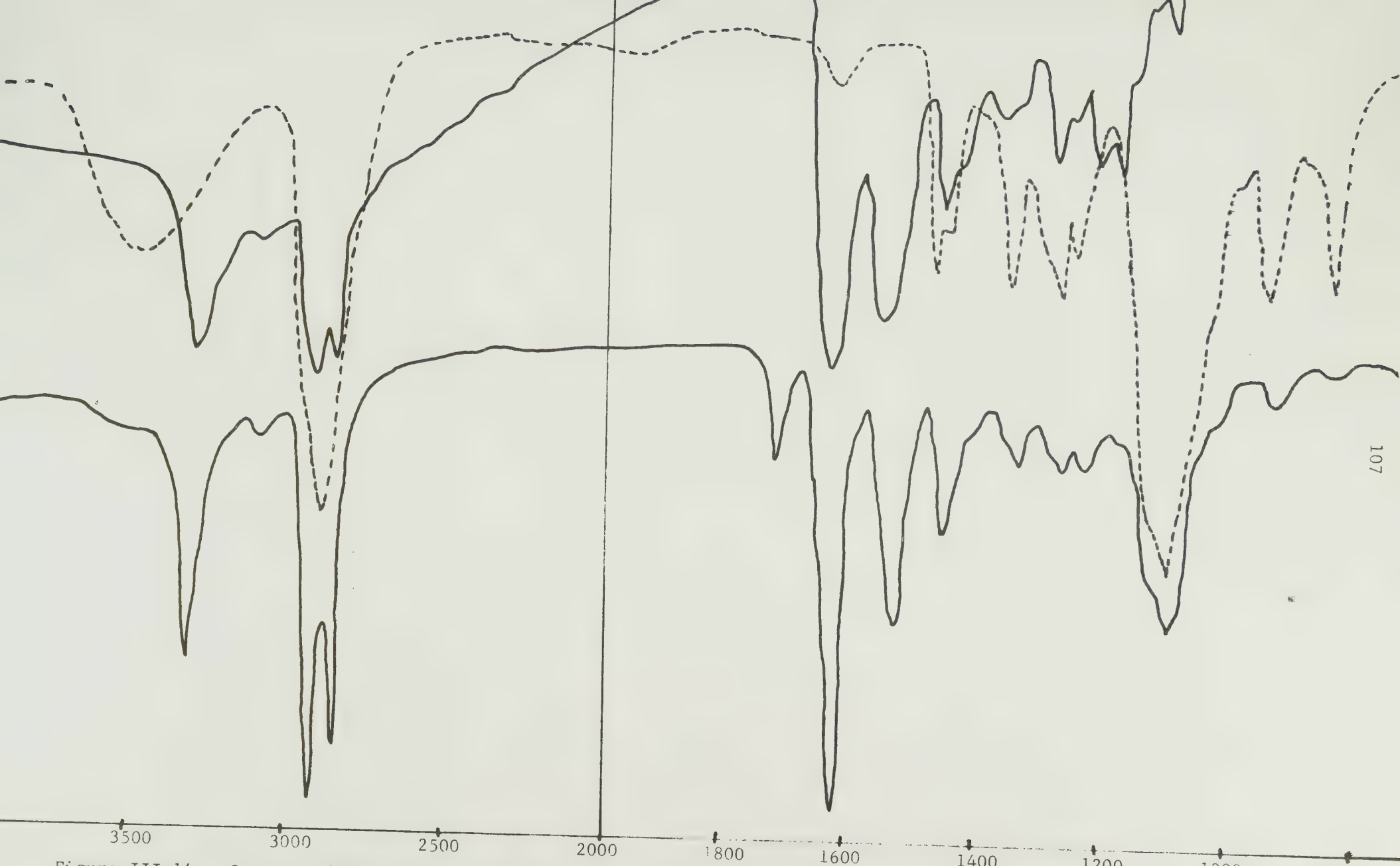


Figure III.14 - Spectre d'absorption infra-rouge d'un poly(amide 11-séq-oxyéthylène) et des différents oligomères qui ont servi à le préparer. 1/Oligomère polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 2090
2/Oligomère poly(oxyéthylène)dihydroxy $\overline{Mn}$ = 975

III.3.6 - Vérification de la stabilité des séquences polyamides au cours du séquençage

Il est important de savoir également ce qu'il advient de la séquence polyamide au cours de la réaction de séquençage. Nous avons rompu par hydrolyse acide les fonctions esters (et uniquement elles) d'un polycondensat séquencé poly(amide-séq-oxyéthylène) et récupéré quantitativement les séquences polyamides que nous avons ensuite analysées. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.16.

Séquence polyamide 11 diacide	$\overline{Mn}$	$[\eta]$	PF (°C)
Avant la réaction de séquençage	2090 (°)	0,20	173
Après séquençage et hydrolyse	2520 (°)	0,21	173

Tableau III.16

(°) Remarque : Cette augmentation de masse molaire moyenne en nombre est due à l'élimination en cours de traitement des produits ayant les plus faibles masses molaires.

Compte tenu des pertes d'oligomères polyamides entrainés lors de la filtration (et estimées par pesée), il apparait que la masse molaire des séquences polyamides n'évolue pratiquement pas au cours du séquençage. On peut également le vérifier en considérant le point de fusion PF qui reste fixe au cours du traitement et qui est d'ailleurs le même que celui du copolymère séquencé préparé à partir de ces séquences polyamides. Or, on a vu précédemment que le point de fusion était lié au degré de polymérisation du polyamide, donc à sa masse molaire. Ces résultats montrent que les séquences polyamides ne sont pas modifiées au cours du séquençage.

IV - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE SEQUENCAGE

Il nous a semblé utile de connaitre les caractéristiques cinétiques de la réaction de séquençage. A priori, on peut penser qu'il s'agit d'une simple polyestérification, cependant les monomères ne sont pas des produits de faibles masses molaires comme l'acide adipique et l'éthylène glycol, mais des oligomères de masses molaires nettement plus élevées. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études de ce type, et par conséquent il serait extrêmement intéressant de connaitre les constantes de vitesse de la réaction et la valeur de l'énergie d'activation pour les comparer aux valeurs données pour une polyestérification entre monomères classiques.

Nous nous sommes référés, pour ce travail, aux différentes études réalisées sur la polyestérification par SOLOMON (62) et KORSHAK et VINOGRADOVA (63).

IV.1.- DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE

L'étude a été faite en plusieurs parties. Tout d'abord une étude à 260°C, avec analyse des groupements terminaux pour suivre l'avancement de la réaction, puis une étude de la réaction à 220 - 250 - 280°C en suivant l'avancement de la réaction par les mesures de viscosités, à partir d'essais réalisés pour l'étude de l'influence de la durée de réaction (étude faite alors que nous ne maitrisions pas le dosage des -COOH sur les séquencés). Ces deux premières études étant faites sur des copolymères séquencés constitués d'oligomères polyamide diacide $\overline{Mn}$ = 2090 et poly(oxyéthylène)dihydroxy $\overline{Mn}$ = 975. Enfin, nous avons fait une étude de la réaction de monocondensation d'un polyamide monoacide ($\overline{Mn}$ = 2170) et d'un poly(oxyéthylène)monohydroxy ($\overline{Mn}$ = 715), cette dernière réaction menant à un polycondensat biséquencé.

IV.1.1.- Constante de vitesse à 260°C

Cette étude, comme les suivantes, a été réalisée par essais successifs dans les conditions opératoires suivantes (voir II.2.1.) :

- réacteur de verre tubulaire, charge 50 g
- vitesse d'agitation fixée et reproductible (vitesse tangentielle $0,6\ m.s^{-1}$ à 300 t/mn)
- pression réduite : 0,1 Torr
- concentration en catalyseur $Ti(OBu)_4$: 0,3 % en masse

La température du bain d'huile est fixée à 0,5°C près et la durée de l'essai est connue à 20 s près (il s'agit de la durée de mise sous vide).

Nous avons vu (chapitre III.2.1.) que la montée en température sous pression atmosphérique ne fait pas avancer la réaction de façon appréciable.

La pression est telle que l'on peut supposer le déplacement d'équilibre comme pratiquement total. Nous ne considérons donc que la réaction d'estérification. Cette réaction est catalysée par $Ti(OBu)_4$, acide de Lewis, nous avons donc supposé que cette réaction est du second ordre, l'efficacité de ce catalyseur étant infiniment plus grand que celle qui serait due à un effet catalytique des -COOH réactionnels. Nous n'avons pas cherché à expliquer le mécanisme catalytique et n'avon trouvé aucun renseignement relatif à ce problème dans la littérature.

Dans ce qui suit :

$[COOH]$ = concentration en groupements terminaux COOH dans le milieu réactionnel au temps t

$[OH]$ = concentration en groupements terminaux -OH dans le milieu réactionnel au temps t

k = constante de vitesse à la température de réaction :

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k\,[COOH][OH]$$

Or, statistiquement, si au temps t = 0 $[COOH]_o = [OH]_o$, il doit encore en être de même au temps t, sinon il y aurait un blocage de la réaction, d'ailleurs les dosages de groupements terminaux ont montré qu'à tout instant on avait bien $[COOH] = [OH]$ (ch. III.3.2.).

Nous pouvons donc écrire :

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k[COOH]^2$$

$$-\frac{d[COOH]}{[COOH]^2} = kt$$

Il vient, après intégration :

$$\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o} = kt$$

dans lequel $[COOH]_o = [COOH]$ pour t = 0

Il doit donc y avoir une variation linéaire de $1/[COOH]$ avec t

Les résultats des essais réalisés sont reportés dans le tableau IV.1.

Essai	Durée (mn)	$[COOH]$ eq/kg	$\frac{1}{[COOH]}$ (kg/eq)	$\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o}$
1	15	0,256 ± 0,005	3,90 ± 0,10	2,40 ± 0,1
2	30	0,129 ± 0,004	7,75 ± 0,25	6,20 ± 0,25
3	45	0,085 ± 0,005	11,75 ± 0,6	10,25 ± 0,6
4	60	0,072 ± 0,005	13,9 ± 0,9	12,4 ± 0,9
5	90	0,065 ± 0,005	15,4 ± 1,0	13,9 ± 1,0
$[COOH]_o$ = 0,654 ± 0,005 eq.kg^{-1} ; $\frac{1}{[COOH]_o}$ = 1,530 ± 0,025 kg.eq^{-1}				

Tableau IV.1

Nous avons tracé la courbe $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o} = f(t)$ (à 260°C) (figure IV.1.).

L'examen de cette courbe montre qu'elle comporte trois parties

- une partie située en début de la réaction (entre 0 et 15 mn) et qui semble correspondre à l'homogénéisation du milieu réactionnel,

- une partie linéaire, entre 15 et 45 mn

- une troisième partie, pendant laquelle on observe un phénomène de remontée du produit sur l'axe de l'agitateur.

Les taux de conversion et les viscosités intrinsèques des produits sont donnés par le tableau IV.2.

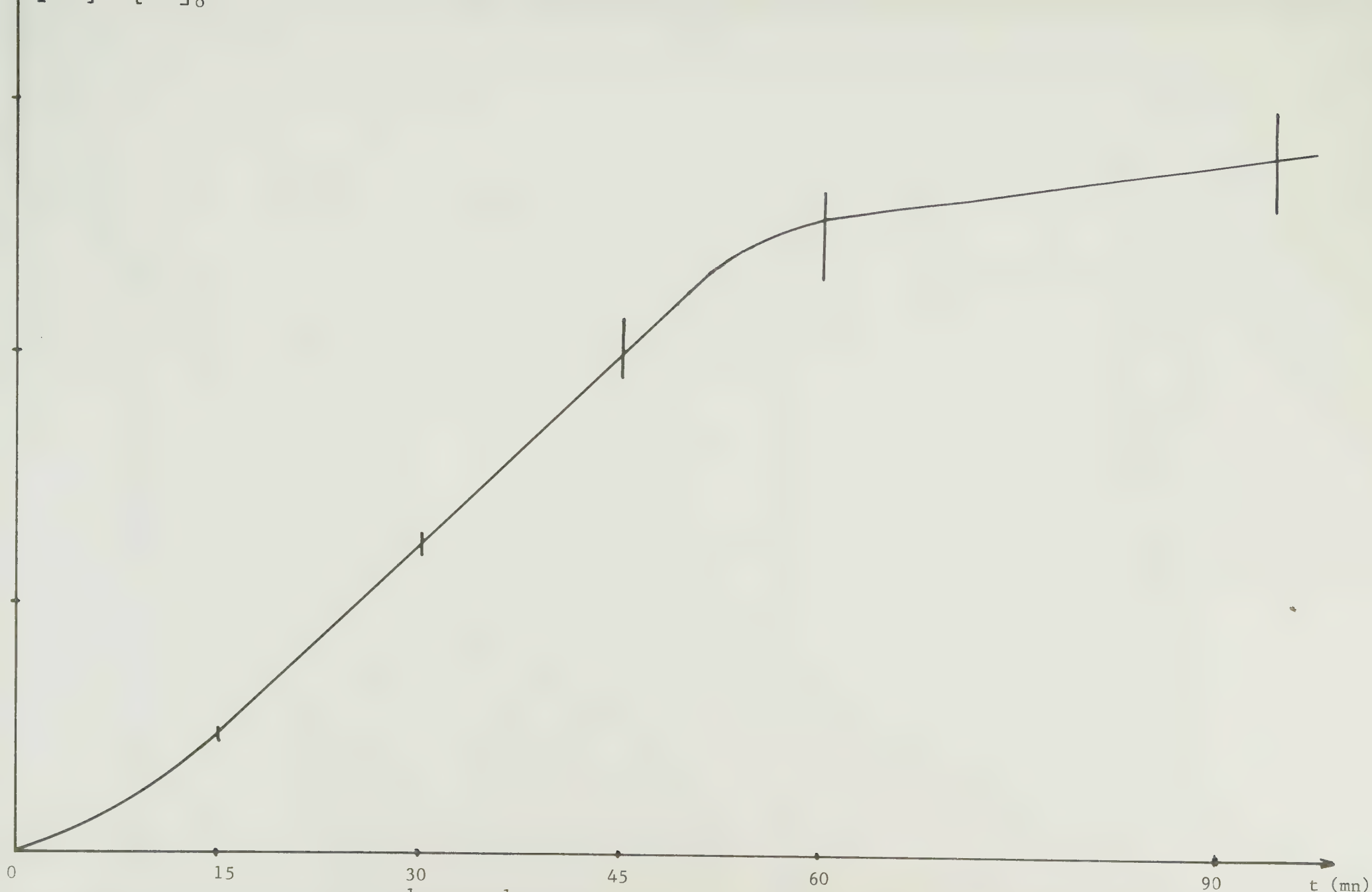


Figure IV.1 - Variations de $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o}$ en fonction du temps (= 260°C ; détermination de $[COOH]$ par dosage)

Essai	Durée (mn)	Taux de conversion du PEG % en masse	$[\eta]$
1	15	75,0	0,50
2	30	87,5	0,80
3	45	92,0	1,15
4	60	95,0	1,5
5	90	95,5	1,7

Tableau IV.2

On constate que la partie linéaire correspond à des taux de conversion du poly(oxyéthylène) compris entre 75 et 92 %.

Or, si on se réfère aux travaux réalisés sur la polyestérification classique, la véritable cinétique du second ordre n'existe que pour des rendements supérieurs à 75-80 % (62), car en-dessous de cette valeur il n'y a pas véritablement homogénéité du milieu ; n'oublions pas que la réaction est faite à la fusion, sans solvant. Il est signalé également dans la littérature qu'au-dessus de 92-93 % de rendement, un phénomène parasite intervient, qui est dû à la viscosité du milieu réactionnel et qui ralentit la vitesse de réaction. Nous observons également ce phénomène.

La linéarité de la courbe pour des valeurs de rendement compris entre 75 et 92 %, nous confirme que l'hypothèse d'une cinétique de second ordre est vérifiée. Nous pouvons donc, à partir de ces résultats, calculer la constante de vitesse de la réaction à 260°C :

$$k_{260} = 15,7 \pm 0,5 \ eq^{-1} kg.h^{-1}$$

Nous étudierons ultérieurement les deux autres phases de la réaction.

IV.1.2.- Valeurs de la constante de vitesse à d'autres températures

A partir des résultats obtenus au chapitre II.2.1., nous avons calculé les constantes de vitesse à 220 - 250 - 260 et 280°C. Certes, la méthode utilisée est moins précise que la méthode précédente liée aux dosages de -COOH dans le milieu. Il s'agit en effet de suivre la cinétique de réaction par la viscosité du produit brut obtenu. Nous savons qu'il existe une relation entre $[\eta]$ et $\overline{Mw}$, du type $[\eta] = K\overline{Mw}^{\alpha}$, comme nous le montrons dans le chapitre V consacré à l'étude structurale des produits.

Nous connaissons d'autre part la relation qui existe entre $I = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$ et $\overline{Mw}$, pour des produits préparés selon notre mode opératoire (courbe III.10). Nous pouvons donc connaitre la masse molaire en nombre $\overline{M}$ du produit brut à chaque instant avec une précision que nous déterminerons.

La relation de type Mark-Houwink pour les copolymères séquencés (polyamide 11 2090 -séq-polyoxyéthylène dihydroxy 975) s'écrit :

$$[\eta] = 2{,}29.10^{-4}\ \overline{Mw}^{0{,}83} \qquad \text{(ch. V.1.)}$$

Le tableau IV.3 récapitule les résultats obtenus après l'étude du chapitre III.

(voir page suivante).

Essai	θ (°C)	t (mn)	$[\eta]$	$\overline{Mw}$	I $\pm$ 0,1	$\overline{Mn} = \frac{10^3}{[COOH]}$	$\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o}$
1		15	0,23	4160	1,9	2190	0,66 $\pm$ 0,06
2		30	0,26	4820	1,9	2540	1,00 $\pm$ 0,10
3	220	60	0,29	5500	1,9	2890	1,36 $\pm$ 0,14
4		90	0,29	5500	1,9	2890	1,36 $\pm$ 0,14
5		120	0,30	5730	1,9	3015	1,50 $\pm$ 0,15
6		180	0,34	6660	1,95	3415	1,90 $\pm$ 0,19
7		15	0,37	7400	1,95	3800	2,30 $\pm$ 0,2
8		30	0,59	12900	2,1	6140	4,60 $\pm$ 0,5
9	250	60	0,96	23150	2,3	10065	8,50 $\pm$ 0,8
10		120	1,50	39540	2,65	14920	13,40 $\pm$ 1,4
11		150	1,70	45950	2,95	15580	14,0 $\pm$ 1,4
12		15	0,48	10070	2,0	5035	3,50 $\pm$ 0,4
13		30	0,75	17200	2,15	8000	6,50 $\pm$ 0,6
14	260	45	1,11	27550	2,40	11500	10,00 $\pm$ 1,0
15		60	1,35	34845	2,60	13400	11,90 $\pm$ 1,2
16		90	1,7	45950	2,95	15580	14,00 $\pm$ 1,4
17		15	0,70	15850	2,1	7550	6,00 $\pm$ 0,6
18	280	30	1,15	28750	2,5	11500	10,00 $\pm$ 1,0
19		45	1,65	44330	2,9	15290	13,80 $\pm$ 1,4

$\frac{1}{[COOH]_o} = 1,53 \pm 0,025 \ (eq/kg)^{-1}$

Tableau IV.3

On connait $[\eta]$ avec une erreur inférieure à 3 %, ce qui entrain une connaissance de $\overline{Mw}$ à 5 % près environ (compte tenu de l'imprécision sur la relation de Mark-Houwink). Nous devons tenir compte d'une erreur d'environ 4 à 5 % due à l'erreur sur I. Ce qui nous donne pour $\overline{Mn}$ une incertitude relative de l'ordre de 10 %.

Nous avons tracé les courbes $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o} = f(t)$ aux différentes températures (figure IV.2).

Malgré l'incertitude assez élevée sur les valeurs de $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o}$, on peut cependant tirer quelques conclusions de ces résultats.

Tout d'abord, il apparait une différence nette entre les courbes correspondant aux études cinétiques faites à 250 - 260 et 280°C et la courbe correspondant à celles faites à 220°C. Cela confirme ce que nous avions dit précédemment, à savoir qu'à 220°C il n'y a pas polyestérification mais simplement estérification entre un oligomère polyamide diacide et un oligomère poly(oxyéthylène).

Si on considère les autres courbes, on constate pour 280 - 260 et 250°C l'existence d'une partie linéaire pour des valeurs de $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o}$ comprises entre 2,5 et 10, ce qui correspond, là encore, à des rendements compris entre 75 et 92 %. La phase initiale est moins accentuée que pour l'étude précédente, elle est pratiquement inexistante à 280°C.

Enfin, la phase ultime de ralentissement de la réaction est visible à 250 et 260°C, à 280°C nous avons dû arrêter les essais avant de la constater.

Si nous calculons la constante de vitesse à 250 - 260 et 280°C par les pentes des parties linéaires des courbes, nous obtenons les

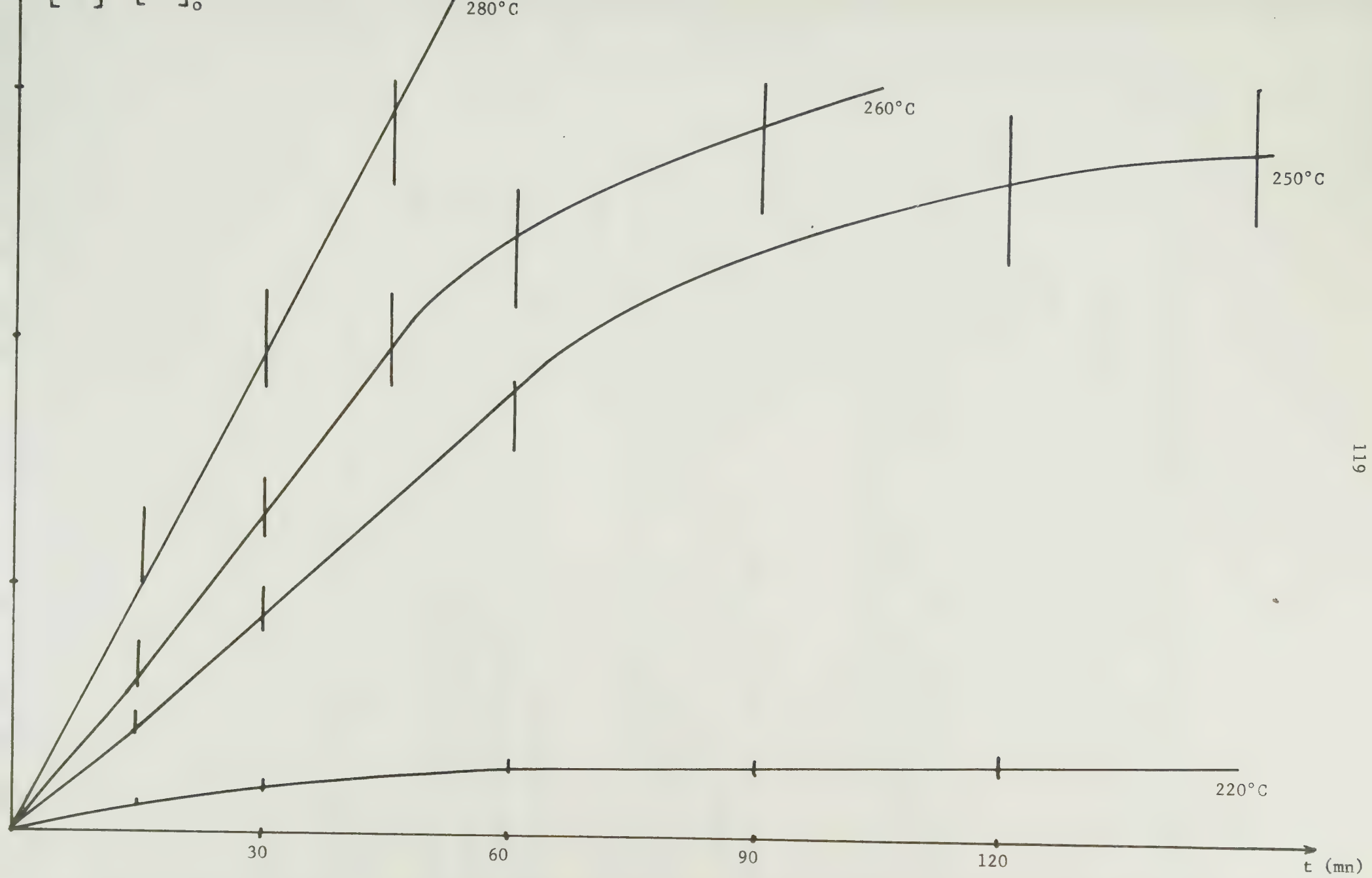


Figure IV.2 - Variations de $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_0}$ en fonction du temps à différentes températures (détermination de

valeurs suivantes des constantes de vitesse exprimées en $eq.^{-1}kg.h^{-1}$.

$$K_{250} = 8,5 \pm 1,0$$

$$K_{260} = 14,5 \pm 1,5$$

$$K_{280} = 20 \pm 2$$

IV.1.3.- Valeurs de la constante de vitesse dans le cas de la monocondensation entre un oligomère polyamide 11 monoacide et un poly(oxyéthylène)monohydroxy (synthèse d'un polycondensat biséquencé)

Nous avons réalisé cette étude à 260 et 280°C, en utilisant des oligomères polyamides 11 monoacides $\overline{Mn}$ = 2140 et des oligomères poly(oxyéthylène)monohydroxy $\overline{Mn}$ = 715, les conditions opératoires restant les mêmes que précédemment. Nous avons, bien entendu, veillé à ce que la stoechiométrie initiale des groupements -OH et -COOH soit assurée.

L'avancement de la réaction a été suivi non pas par dosages de groupements terminaux -COOH, mais par la détermination du taux de conversion du poly(oxyéthylène)monohydroxy consommé, ce qui revient au même, mais nous a paru présenter une meilleure précision aux valeurs élevées de l'état d'avancement de la réaction.

Les résultats des essais sont reportés dans le tableau IV.3.

Essai	θ (°C)	t (h)	$[PEG]$	$\frac{1}{[PEG]} - \frac{1}{[PEG]_o}$ $(eq/kg)^{-1}$
1		1	0,370 $[PEG]_o$	6,8 $\pm$ 0,4
2		2	0,130 "	27 $\pm$ 2
3	260	4	0,060 "	63 $\pm$ 3
4		5	0,045 "	85 $\pm$ 5
5		6	0,040 "	97 $\pm$ 5
6		1	0,120 $[PEG]_o$	29 $\pm$ 2
7	280	2	0,065 "	58 $\pm$ 3
8		3	0,045 "	85 $\pm$ 5
$[PEG]_o = 0,248\ eq.kg^{-1}$				

Tableau IV.3

L'erreur sur les résultats provient en majeure partie de l'erreur sur l'extraction (5 % maximum) Nous avons tracé les courbes $\frac{1}{[PEG]} - \frac{1}{[PEG]_o} = f(t)$ pour les deux températures d'étude (figure IV.3)

Nous constatons que dans le cas présent les courbes ne s'infléchissent plus pour les taux de conversion élevés, ce qui s'explique par le fait que les viscosités des polymères biséquencés sont peu élevées puisqu'il n'y a pas ici de polyestérification mais simplement une estérification Ceci laisse penser que dans le cas de la polyestérification l'infléchissement en fin de réaction est dû à un empêchement du déplacement des espèces réactives et non à une modification de la réactivité intrinsèque des groupes terminaux. Cependant, des études complémentaires seront faites ultérieurement (IV.2.2.) La courbe à 260°C présente également une partie initiale non linéaire qui doit correspondr à une réaction en milieu hétérogène.

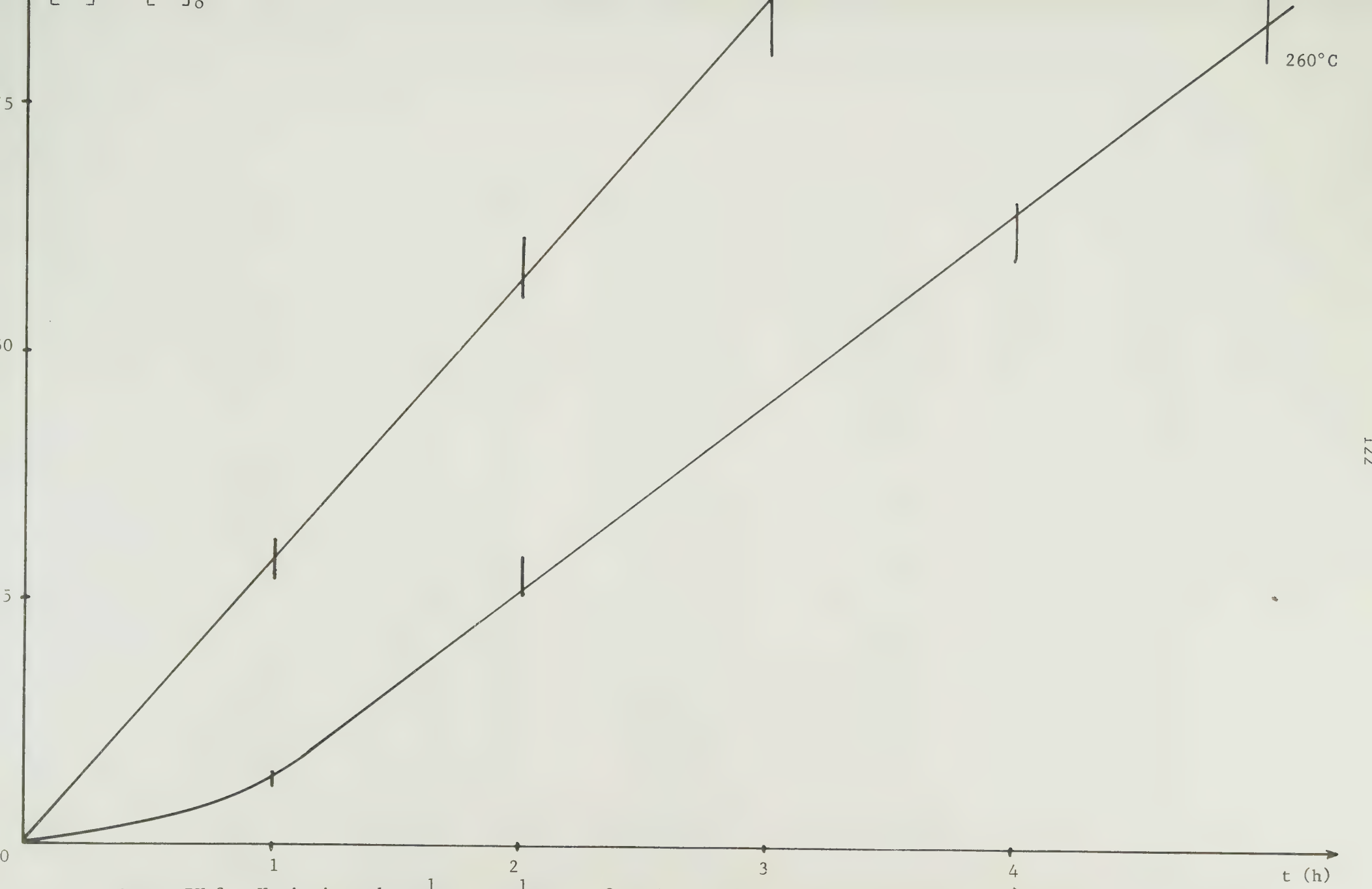


Figure IV.3 - Variations de $\frac{1}{[PEG]} - \frac{1}{[PEG]_0}$ en fonction du temps pour un biséquencé (θ_1 = 260°C et θ_2 = 280°C°)

Les valeurs de constantes de vitesse à 260 et 280°C peuvent être obtenues à partir des parties linéaires des deux courbes. Elles valent :

$$K'_{260} = 19 \pm 1,5 \text{ eq.}^{-1}\text{kg.h}^{-1}$$
$$K'_{280} = 27 \pm 3 \quad \text{eq.}^{-1}\text{kg.h}^{-1}$$

Si on compare ces valeurs avec celles que l'on a obtenues pour la cinétique de polycondensation, on constate que, compte tenu des incertitudes de mesure et des différences de structure entre les oligomères utilisés dans les deux cas, il y a un recoupement valable de ces valeurs.

On peut donc, dès maintenant, dire que les réactions de mono-estérification et de polyestérification entre polyamide 11 mono et diacide et poly(oxyéthylène)mono et dihydroxy suivent une cinétique du second ordre et qu'à température égale les constantes de vitesse de ces deux réactions sont les mêmes.

IV.2.- ETUDE DES DIFFERENTES PHASES DE LA REACTION DU SEQUENCAGE

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que la réactio de séquençage présente en général trois étapes. Nous allons essayer de vérifier les hypothèses que nous avons émises au sujet de chacune d'el à savoir :

- phase initiale due à l'hétérogénéité du milieu réactionnel,
- phase intermédiaire : cinétique du second ordre proprement dite,
- phase ultime : cinétique de diffusion due à la haute viscosité du milieu.

IV.2.1.- Etude de la phase initiale

Nous avons réalisé des essais de séquençage entre polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 2090 et poly(oxyéthylène)dihydroxy $\overline{Mn}$ = 975 en présence de triséquencé PA-PEG-PA préparé à partir de polyamide monoacide $\overline{Mn}$ = 2300 et de poly(oxyéthylène)monohydroxy $\overline{Mn}$ = 975. La quantité de polymère triséquencé introduite représente 10 % de la masse totale des réactifs en présence. Notons que ce dernier ne possèdant aucune extrémité réactive ne peut pas intervenir chimiquement dans la réaction de séquençage. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour l'étude faite sans addition de polymère triséquencé (ch. IV.1.1.).

Les résultats sont reportés dans le tableau IV.4.

Essai	ϑ (°C)	t (mn)	$[COOH]$ eq/kg	$\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o}$ (eq/kg)	$[\eta]$
1	260	10	0,235 ± 0,005	2,6 ± 0,1	0,35
2		20	0,150 ± 0,005	5,0 ± 0,2	0,45
3		30	0,104 ± 0,005	7,8 ± 0,3	0,65
$[COOH]_o = 0,596$ eq.kg^{-1} ; $\frac{1}{[COOH]_o} = 1,68$ kg.eq^{-1}					

Tableau IV.4

Nous avons représenté les variations de la fonction : $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o} = f(t)$ sur la figure IV.4, et avons obtenu une droite passant par l'origine ; ceci prouve qu'en présence de compatibilisant (polycondensat triséquencé dans ce cas) la phase d'homogénéisation est pratiquement supprimée. On trouve par ailleurs une constante de vitesse de réaction égale à :

$$K''_{260} = 15,6 \pm 0,6 \text{ eq.}^{-1}\text{kg.h}^{-1}$$

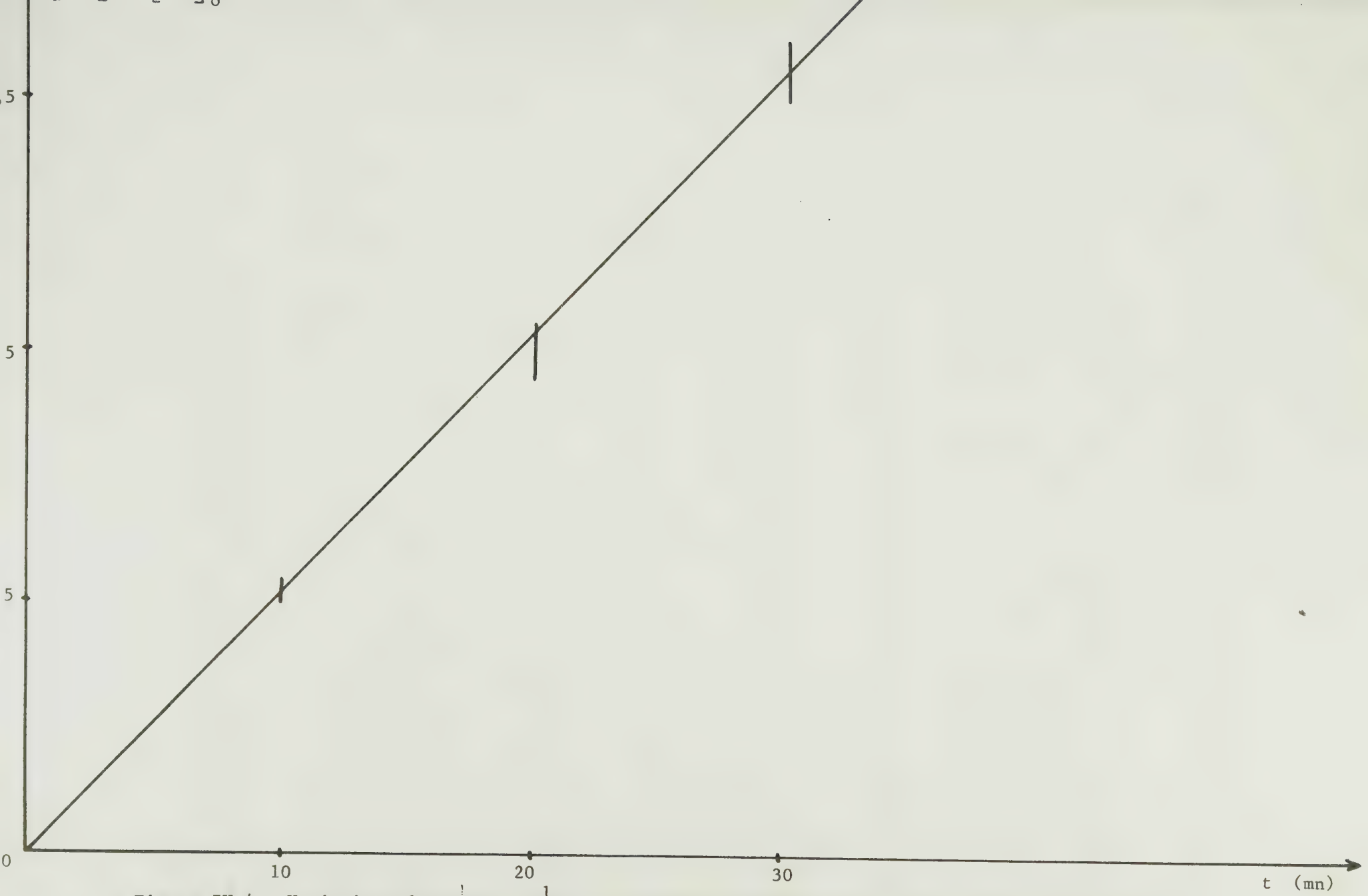


Figure IV.4 - Variations de $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_0}$ en fonction du temps pour un multiséquencé en présence de compatibilisant (θ = 260°C)°

valeur qui correspond parfaitement à celle obtenue en l'absence d'agent homogénéisant (chapitre IV.1.1).

Il est intéressant de noter que l'addition d'un agent compatibilisant qui pourrait être, dans le cas d'essais en quantités beaucoup plus importantes, un copolymère séquencé de même nature provenant d'une opération préalable (ce qui industriellement est appelé un "pied de cuve ne fait pas varier la réactivité du produit, mais diminue notablement la durée de réaction (dans le cas présent le gain de temps est de 17 %).

IV.2.2.- Etude de l'influence de la longueur des chaines sur la vitesse de la réaction

Cette étude a été réalisée afin de déterminer les raisons de la chute de vitesse en fin de réaction. L'origine de ce phénomène pourrait être de deux natures :

- une réactivité moindre des groupes terminaux des longues chaines de polycondensat séquencé par rapport aux oligomères,

- la viscosité élevée du milieu réactionnel qui en diminuant de façon importante la vitesse de déplacement des chaines rend moins probable la rencontre de leurs groupes terminaux.

Pour cela, nous avons dû préparer 200 g de copolymère séquencé (à partir de polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 2090 et poly(oxyéthylène) $\overline{Mn}$ = 97 de faible viscosité dans des conditions précisées dans la partie expérimentale, pour lequel $[\eta]$ = 0,55 et dont la teneur en fonctions COOH est 0,174 $eq.kg^{-1}$.

Le produit obtenu après redissolution et reprécipitation dans conditions précisées dans la partie expérimentale présente les caractéristiques suivantes :

$\overline{Mw}$ = 10100, $[\eta]$ = 0,5, $[COOH]$ = 0,167 eq.kg^{-1} et est exempt d'homopolymèr et de polycondensat séquencé de faibles masses.

Les essais de polycondensation faits à partir de ce produit ont été menés dans les conditions suivantes :

- 30 g de polycondensat, 0,1 g $Ti(OBu)_4$ à 260°C, sous 0,1 Torr.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.5.

Essai	Durée (mn)	$[COOH]$ eq/kg	$\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o}$ (eq/kg)$^{-1}$	$[\eta]$
1	10	0,115 $\pm$ 0,005	2,7 $\pm$ 0,4	0,80
2	20	0,089 $\pm$ 0,005	5,2 $\pm$ 0,7	1,05
3	30	0,073 $\pm$ 0,005	7,7 $\pm$ 1,0	1,35
4	40	0,067 $\pm$ 0,005	9 $\pm$ 1	1,50
$[COOH]_o$ = 0,167 eq.kg^{-1} ; $\frac{1}{[COOH]_o}$ = 5,98 eq^{-1}kg				

Tableau IV.5

Nous avons représenté sur la figure IV.5 les variations de la fonction $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o} = f(t)$. La courbe obtenue comporte deux partie La première est linéaire et passe par l'origine, la deuxième est infléch et montre une diminution de la réactivité.

La pente de la partie linéaire nous donne la valeur de la contante de vitesse à 260°C dans ces conditions :

$$K'''_{260} = 15,5 \pm 2 \text{ eq.}^{-1}\text{kg.h}^{-1}$$

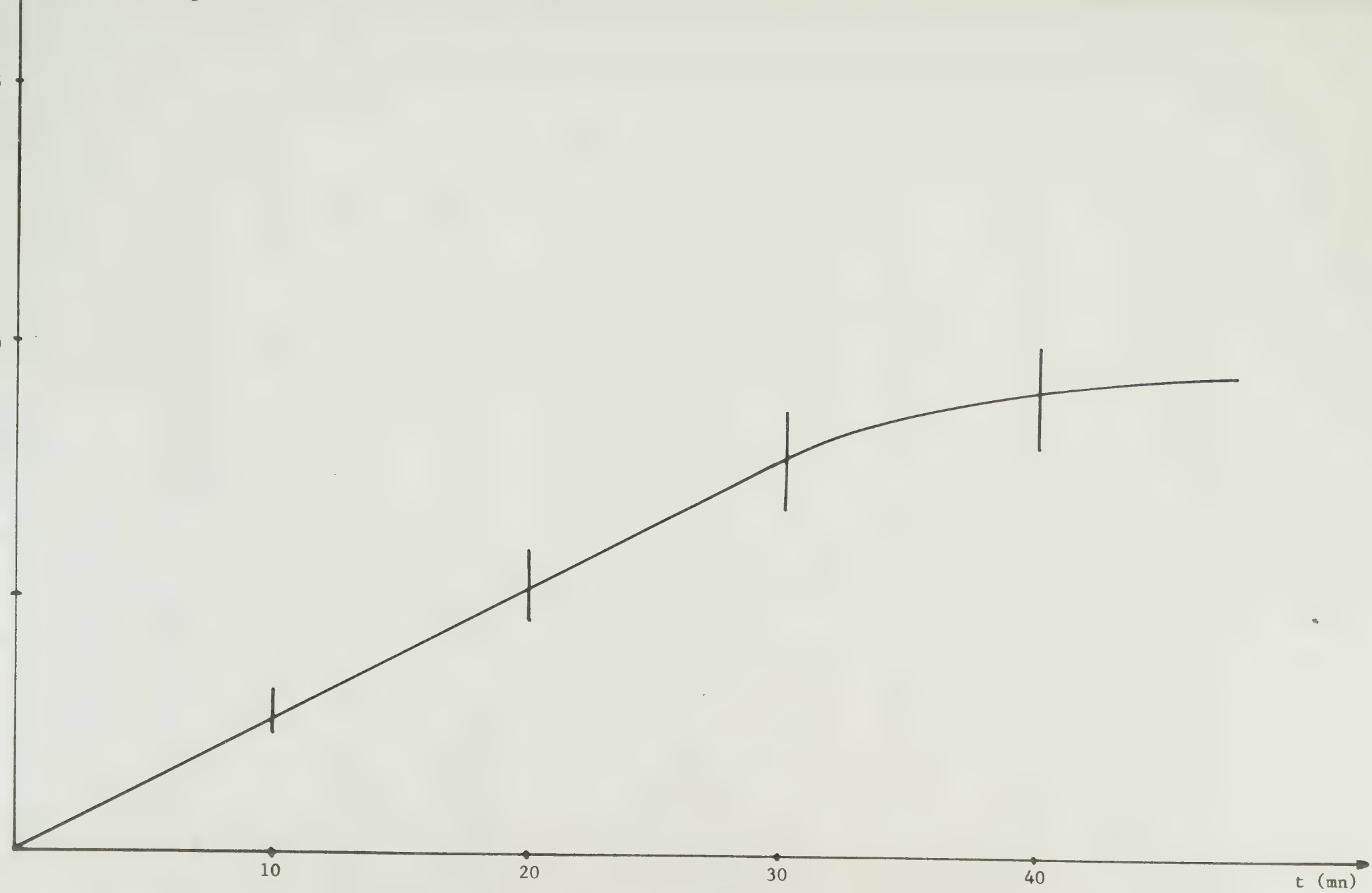


Figure IV.5 - Variations de $\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_o}$ en fonction du temps pour un prépolycondensat séquencé exempt d'homopolymères (θ=260°C).

On voit que l'incertitude relative est grande pour la détermination de cette constante (13 %), cela est dû au fait que nous suivon l'avancement de la réaction par dosages de groupements terminaux, dosag qui deviennent de plus en plus imprécis lorsque la masse molaire croît.

Nous constatons encore une fois la bonne concordance de la valeur trouvée ici avec celle que nous avons déterminée au chapitre IV.1.1.

La phase ultime de ralentissement de réactivité existe ici encore, pour des viscosités supérieures à 1,35.

Nous pouvons donc donc déduire de cette étude que la longueur des chaines de séquencés n'influe pas sur la réactivité des groupements terminaux (puisqu'il n'y a pas variation de la constante de vitesse), et que lorsque la viscosité de la solution devient trop importante, la cinétique est surtout régie par un phénomène de diffusion, les probabilités de contact des groupements terminaux devenant très faibles, du fait de la faible agitation du milieu.

IV.3.- ANALYSE GLOBALE DE LA CINETIQUE DE REACTION

A partir des différentes études que nous avons faites, nous pouvons décomposer la cinétique réactionnelle en ses différentes étapes.

Globalement, on peut représenter la réaction par le schéma réactionnel suivant :

$$a\text{-}(A\text{-}B)_n b + a\text{-}A\text{-}a + b\text{-}B\text{-}b \xrightarrow{K} a(A\text{-}B)_{n+1} b + 2\ ab$$

où a-A-a représente un oligomère polyamide 11 diacide (a = COOH)
et b-B-b représente un oligomère poly(oxyéthylène)dihydroxy (b = OH)

K étant la constante de vitesse globale de la réaction.

En fait, la réaction de séquençage se décompose en 4 réactions :

(1) $\mathrm{a\text{-}A\text{-}a + b\text{-}B\text{-}b \xrightarrow{K_1} a(A\text{-}CO\text{-}B)b + ab}$

(2) $\mathrm{a(A\text{-}CO\text{-}B)_n b + a\text{-}A\text{-}a \xrightarrow{K_2} a(A\text{-}CO\text{-}B)_n OC\text{-}A\text{-}a + ab}$

(3) $\mathrm{a(A\text{-}CO\text{-}B)_n b + b\text{-}B\text{-}b \xrightarrow{K_3} b\text{-}B\text{-}OC\text{-}(A\text{-}CO\text{-}B)_n b + ab}$

(4) $\mathrm{a(A\text{-}CO\text{-}B)_n b + a(A\text{-}CO\text{-}B)_m b \xrightarrow{K_4} a(A\text{-}CO\text{-}B)_{m+n} b + ab}$

m et n variant théoriquement entre 1 et l'infini.

Or, si on considère ces quatre équations, l'équation (1) correspond à la formation d'un produit biséquencé, dont nous avons étudié la cinétique au chapitre IV.1.3. et défini la constante de vitesse K'_{260}. Donc, $K_1 \equiv K'_{260}$.

L'équation (4) correspond à la réaction entre des chaines polyséquencées déjà formées, ce qui correspond à l'étude faite au chapitre IV.2.2. où nous avons défini la constante de vitesse de la réaction K'''_{26} Donc, $K_4 \equiv K'''_{260}$.

Il apparait au terme de cette étude que $K_{260} = K'_{260} = K'''_{260}$, aux erreurs d'expérience près.

C'est à dire que : $K = K_1 = K_4$

Cela signifie que la longueur des chaines de polymères n'a aucune influence sur la réactivité des -COOH et -OH en bout de chaine.

D'autre part, le fait qu'à tout moment, comme nous l'avons vérif il y a stoechiométrie entre les groupements -COOH et -OH, montre que les réactions (2) et (3) ont la même constante de vitesse, sinon il se produirait une consommation prépondérante de l'un ou de l'autre des types de groupements terminaux, donc un écart par rapport à la stoechiométrie, par suite : $K_2 = K_3$.

Nous pouvons donc raisonnablement, compte tenu de tous ces résultats, supposer que : $K_2 = K_3 = K$.

En effet, K_2 ou K_3 ne peuvent pas être inférieures à K puisque K est la constante de vitesse globale, et que celle-ci est déterminée par la plus faible des constantes de vitesse. K_2 et K_3 ne peuvent donc être qu'égales ou supérieures à K. Or, les constantes de vitesse de réaction entre deux oligomères antagonistes et entre deux chaines de produits séquencés sont égales, donc il est logique de penser que la constante de vitesse de réaction entre une chaine de séquencé et un oligomère n'est pas plus élevée que pour les deux réactions précédentes. Si elle l'était, on observerait dans l'intervalle de temps correspondant à la partie rectiligne des courbes de cinétique un maximum de vitesse puisque les réactions oligomères - polymères séquencés sont prépondérantes en nombre pendant un certain intervalle de temps de la réaction.

En conclusion :

$$K = K_1 = K_2 = K_3 = K_4$$

IV.4.- DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION

L'étude précédente nous a fourni les valeurs des constantes de vitesse de la réaction de polyestérification à différentes températures, nous pouvons donc en déduire l'énergie d'activation de la réaction

IV.4.1.- Energie d'activation de la réaction de polyestérification

Selon la loi d'Arrhénius :

$$\text{Ln } K = \text{Ln } K_o - \frac{E}{RT}$$

où E est l'énergie d'activation
K la constante de vitesse à température donnée
$\text{Ln } K_o$ une constante
T la température de réaction en °K

A partir des données du tableau IV.6 nous avons tracé (figure IV.6) la courbe $\text{Ln } K = f(\frac{10^3}{T})$:

T (°K)	$\frac{10^3}{T}$	K $(eq/kg)^{-1} h^{-1}$	Ln K
523	1,91	8,5	$2,15 \pm 0,2$
533	1,88	14,5	$2,6 \pm 0,2$
553	1,81	20	$3,0 \pm 0,2$

Tableau IV.6

La courbe obtenue est une droite de pente : $-\frac{E}{R} = -7,0.10^{-3}$

On en déduit donc la valeur de E, énergie d'activation de la réaction de séquençage : $E = 14 \pm 2$ Kcal/mole

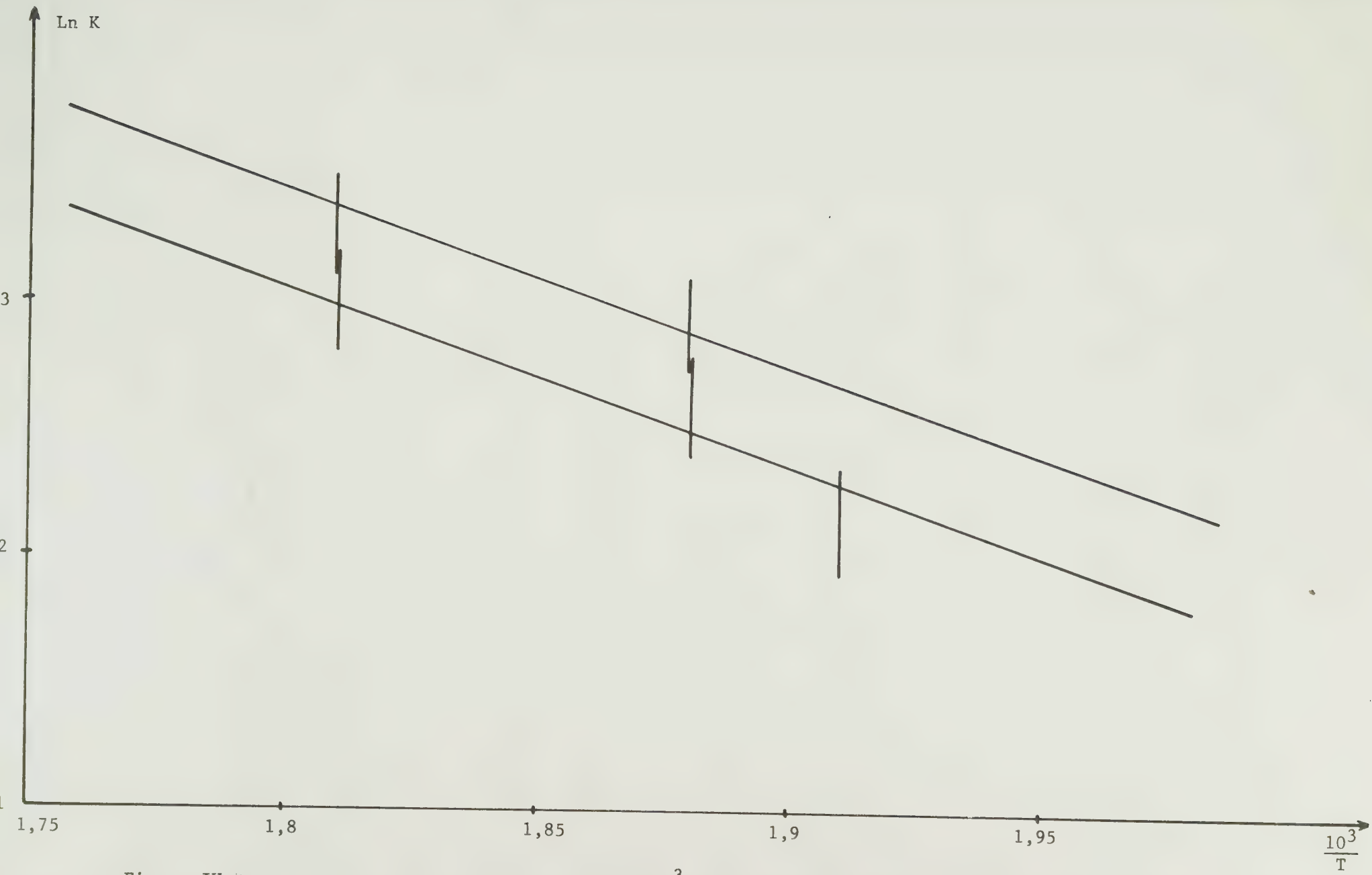


Figure IV.6 - Variations de Ln K en fonction de $(\frac{10^3}{T})$ pour les biséquencés et les multiséquencés.

IV.5.2.- Energie d'activation de la réaction de monoestérification (synthèse d'un polymère biséquencé)

Dans le cas de la synthèse du produit biséquencé, nous ne disposons que de deux points, nous pouvons néanmoins avoir un ordre de grandeur de l'énergie d'activation de cette réaction de monoestérification.

En utilisant les données du tableau IV.7, nous avons tracé la courbe Ln K = $f(\frac{10^3}{T})$ (figure IV.6).

T (°K)	$\frac{10^3}{T}$	K $(eq/kg)^{-1}h^{-1}$	Ln K
533	1,88	19	$2,9 \pm 0,2$
553	1,81	27	$3,3 \pm 0,2$

Tableau IV.7

La droite obtenue joignant ces deux points a une pente égale à : $-\frac{E}{R} = -7,2.10^{-3}$.

On en déduit la valeur de E, énergie d'activation de la réact de monoestérification :

$E = 14 \pm 2$ Kcal/mole

On observe que les deux valeurs de E sont égales. Cela montre que les réactions d'estérification et de polyestérification , pour les oligomères utilisés, ont la même énergie d'activation, donc les mêmes constantes de vitesse à une température quelconque de la zone de trava puisqu'à 260°C ces constantes sont égales.

D'autre part, si on compare cette valeur de E avec celles qui ont été données dans la littérature pour la polyestérification de l'acide adipique et de l'éthylène glycol (à la fusion des constituant également) E = 14,3 (64) entre autres, on constate qu'il y a un très bon accord, de plus la valeur 14,3 est du même ordre de grandeur que les valeurs proposées dans des publications autres que la référence (64)

IV.6.- INTERPRETATION - CONCLUSIONS

Si on compare les valeurs de constantes de vitesse que nous avons trouvées au cours de cette étude de polyestérification avec celles qui ont été publiées, notamment par VANCSO - SZMERCSANYI et coll. (64) (65) (66) (67) en extrapolant à 140°C nos résultats, on constate que dans le cas de la polyestérification du polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 2000 avec le polyéthylène glycol diol $\overline{Mn}$ = 1000, K_{140}= 0,28 $eq^{-1}kg.h^{-1}$ alors que pour la polyestérification de l'acide adipique avec l'éthylène glycol

$$K'_{140} = 0,22\ eq^{-1}kg.h^{-1}$$

les deux réactions étant catalysées (la première par $Ti(OBu)_4$, la second par l'acide paratoluène sulfonique).

Ces valeurs et les nôtres sont très voisines.

VANCSO - SZMERCSANYI, au cours de son étude, a montré que la longueur de chaine du monomère diacide n'a aucune influence sur la vitesse de la réaction de polyestérification (ni sur la vitesse de la réaction de l'hydrolyse) mais que par contre la longueur de chaine du diol monomère a une grande influence sur la réactivité, sauf dans le cas de diols renfermant une fonction éther dans leur molécule, comme le diéthylène et le triéthylène glycol. Nos résultats semblent montrer que la longueur de chaine de diols éthérés n'a pas d'influence sur la réactivité, tout au moins en présence du catalyseur à base de titane que nous avons employé.

D'autre part, nous avons constaté précédemment que la valeur de l'énergie d'activation pour la réaction de séquençage que nous avons étudiée et celles publiées dans la littérature pour la polyestérificati de l'acide adipique et de l'éthylène glycol, par exemple, sont très voisines.

Tout ceci semble donc montrer que le fait de réaliser une poly-estérification à partir non pas de monomères diacides et diols de faibl masses molaires, mais d'oligomères diacides et diols de masses molaires relativement élevées ($\overline{Mn}$ 1000 à 2000) ne change en rien la réactivité intrinsèque des groupements terminaux -COOH et -OH.

FLORY (68) a établi le principe d'égale réactivité de tous les groupes fonctionnels à toutes les étapes de la réaction de polyestérifi-cation. Nous avons pratiquement vérifié ce principe au cours de notre étude. Nous avons en effet montré que la réactivité était la même pour la réaction entre deux oligomères antagonistes que pour la réaction ent deux chaines séquencées de masses élevées (tout au moins tant que la viscosité à l'état fondu n'est pas excessive).

Il faudrait évidemment vérifier que cela est également vrai dans le cas de la réaction entre un oligomère et une chaine séquencée déjà formée. Ceci ne semble pas réalisable simplement du fait de réacti secondaires importantes entre chaines séquencées.

Nous n'avons pas, au cours de notre étude, tenu compte de la réaction d'hydrolyse du polyester qui existe lorsque l'équilibre n'est pas déplacé. Les travaux déjà cités ont montré que cette réaction était très importante et concurrençait grandement la réaction directe de polyestérification. Il faudra en tenir compte ultérieurement dans la mise au point d'un éventuel mode opératoire industriel, car cette réaction inverse risque d'intervenir de manière importante lors des vidanges de réacteurs, puisqu'à ce moment la masse réactionnelle sera toujours à la température de travail mais non plus sous pression réduit

Nous avons constaté que la cinétique de polyestérification ne prend sa véritable valeur que pour des taux de conversion du poly-(oxyéthylène) compris entre 75 et 92 %, ce qui, une fois de plus, est en accord avec les résultats donnés dans la littérature.

En effet, lorsque le rendement est inférieur à 75 %, le milieu réactionnel est hétérogène.

Au-dessus de 92 % de rendement, on constate que la réactivité diminue (abaissement de la constante de vitesse), en fait à ce moment, on observe toujours une montée du produit sur l'axe de l'agitateur, du fait de la haute viscosité à l'état fondu du milieu réactionnel. La réaction entre groupements terminaux antagonistes est alors ralentie du fait des faibles probabilités de contact entre eux, les molécules devenant de moins en moins mobiles. A ce moment, la vitesse de poly-estérification est contrôlée par la cinétique de diffusion et non plus par une cinétique chimique. Cette interprétation est prouvée par le fait que dans le cas d'une estérification entre un polyamide 11 mono-acide et un poly(oxyéthylène) monohydroxy, cette phase de ralentissement de la réaction n'existe pas. Dans ce cas, il n'y a pas d'élévation importante de la viscosité, donc pas de blocage de la réaction.

On constate enfin, (II.2.1.) que 90 % du poly(oxyéthylène) libre disparait dans le premier tiers de la réaction Ceci est encore une fois en accord avec les résultats de la littérature sur la poly-estérification (67).

Différentes interprétations ont été données dans la littérature sur l'ordre de la réaction de polyestérification en l'absence de cata-lyseur (ordre 2 1/2 (69), ordre 2 initialement puis 3 (70), ou ordre 2), mais en présence de catalyseur il ne fait aucun doute que l'ordre de la réaction est 2, ce que nous avons vérifié.

V - STRUCTURE DES COPOLYCONDENSATS

SEQUENCES POLY(AMIDE-SEQ-ETHER)

La structure des copolymères séquencés (polyamide 11- 2090-séq-poly(oxyéthylène)dihydroxy - 975) a été étudiée par le moyen de la GPC et de la viscosimétrie d'une part, de l'analyse thermique différentielle d'autre part. Les nombres 2090 et 975 indiquent la masse molaire des séquences correspondantes.

V.1.- RELATION $[\eta] = KM^{\alpha}$ POUR LES POLYCONDENSATS SEQUENCES

Cette relation a été établie essentiellement à partir des résultats obtenus au chapitre III.3.3. Connaissant pour l'ensemble des copolymères séquencés constitués des mêmes séquences (mais évidemment associées en nombre différent) la masse molaire moyenne en poids $\overline{Mw}$ (déterminée en GPC) et la viscosité intrinsèque dans le m-crésol à 25°C, nous avons tracé la courbe Ln $[\eta]$ = f (Ln $\overline{Mw}$) (figure V.1.), à partir des données du tableau V.1

Essai	$[\eta]$	$\overline{Mw}$	Ln $[\eta]$	Ln $\overline{Mw}$
1	0,43	8500	- 0,84	9,05
2	0,50	10100	- 0,69	9,22
3	0,56	11400	- 0,58	9,34
4	0,65	13700	- 0,43	9,53
5	0,71	16300	- 0,34	9,70
6	1,00	22800	0	10,03
7	1,15	27600	0,14	10,23
8	1,35	33500	0,30	10,42
9	1,45	36200	0,37	10,50
10	1,50	39200	0,41	10,58
11	2,1	85200	0,74	11,35

Tableau V.1

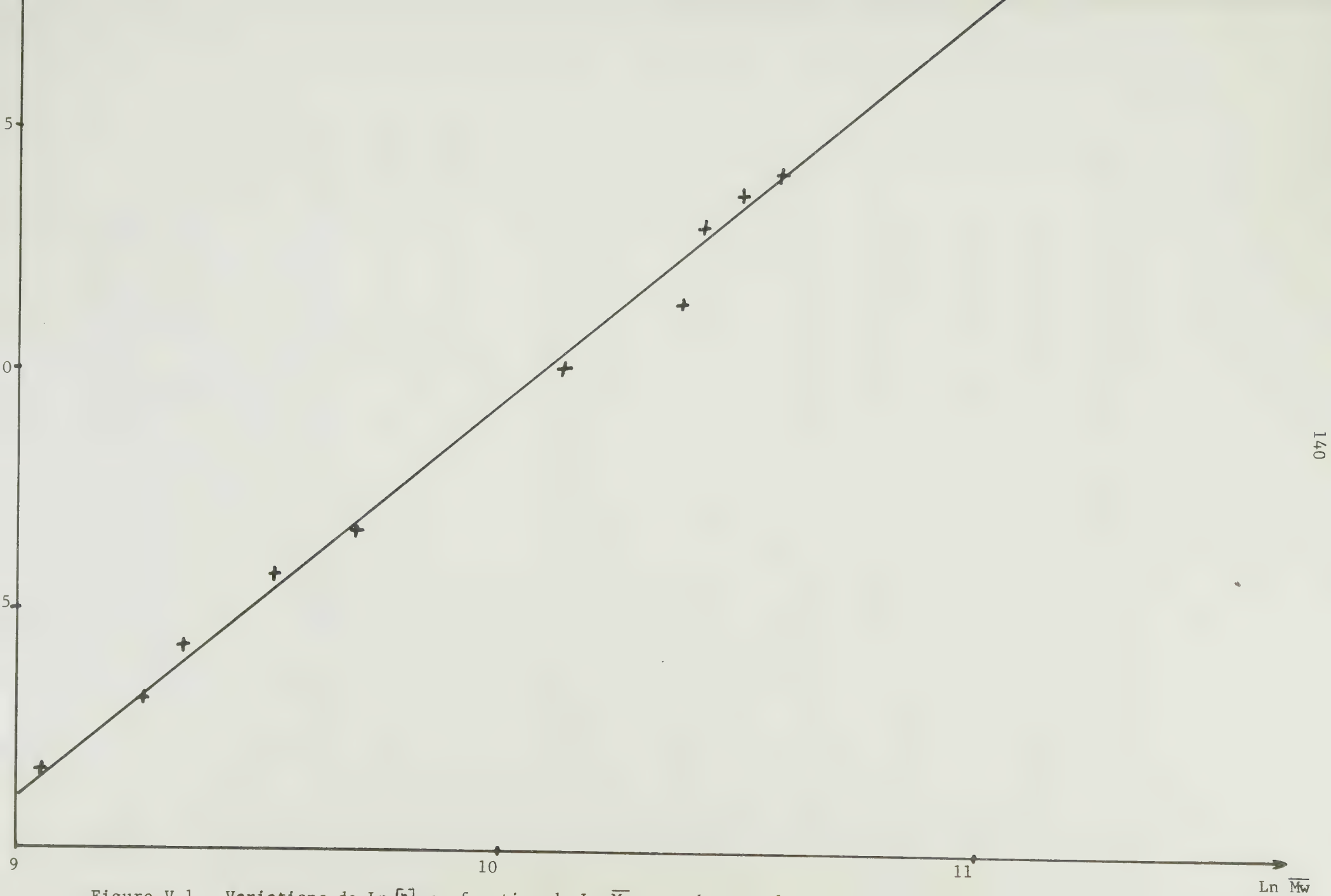


Figure V.1 : Variations de Ln [η] en fonction de Ln $\overline{M}_w$ pour les polymères

Nous constatons que la courbe $Ln [\eta] = f(Ln \overline{Mw})$ est une droite de pente $\alpha = 0,83$ et d'ordonnée à l'origine $Ln K = - 8,38$.

Nous obtenons ainsi une expression de la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = 2,29.10^{-4} \overline{Mw}^{0,83} \qquad (1)$$

Notons que cette relation a été établie sur le produit brut, sans pratiquer aucun fractionnement, ni aucune extraction

Nous connaissons d'autre part les relations $[\eta] = K \overline{Mw}^{\alpha}$ pour les oligomères qui constituent ces polycondensats séquencés :

- oligomères polyamides 11 diacides : $[\eta] = 3,33.10^{-4} \overline{Mw}^{0,78}$ (2)

- oligomères poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy : $[\eta] = 7,4.10^{-5} \overline{Mw}^{0,97}$ (3)

Sachant que les copolymères séquencés que nous avons étudiés ont une composition pondérale de 32,6 % en masse de poly(oxyéthylène) et 67,4 % en masse de polyamide 11, nous avons déterminé la combinaison linéaire des deux équations.

$$Ln [\eta] = Ln (3,33.10^{-4} \overline{Mw}^{0,78}) \qquad (4)$$

et

$$Ln [\eta] = Ln (7,4.10^{-5} \overline{Mw}^{0,97}) \qquad (5)$$

en affectant chacune d'elle du coefficient pondéral correspondant et en faisant la somme des deux termes ainsi obtenus. Le résultat est :

$Ln [\eta] = 0,326 Ln (7,4.10^{-5} \overline{Mw}^{0,97}) + 0,674 Ln(3,33.10^{-4} \overline{Mw}^{0,78})$ ou encore

$Ln [\eta] = - 8,50 + 0,84 Ln \overline{Mw}$, ce qui donne pour $[\eta]$:

$$[\eta] = 2,04.10^{-4} \overline{Mw}^{0,84} \qquad (6)$$

Or, si on compare cette relation avec la relation de Mark-Houwink (1) obtenue pour les polycondensats séquencés :

$$[\eta] = 2{,}29.10^{-4}\ \overline{Mw}^{\,0{,}83} \qquad (1)$$

on constate une identité presque parfaite.

Il semble donc au terme de cette analyse que pour les polycondensats séquencés de séquence polyamide 11 2090 et poly(oxyéthylène) dihydroxy 975 :

$$\mathrm{Ln}\,[\eta]_{\text{séquencé}} = 0{,}326\ \mathrm{Ln}[\eta]_{PEG} + 0{,}674\ \mathrm{Ln}[\eta]_{PA} \qquad (7)$$

En généralisant cette relation pour un copolymère séquencé $(A\text{-}B)_n$, où A et B sont les oligomères constitutifs, les coefficients de masse étant $a = \frac{A}{A+B}$ et $b = \frac{B}{A+B}$, si $[\eta]_a$ est la viscosité intrinsèque d'un polymère de type $(A)_n$ de masse molaire $\overline{Mw}$, si $[\eta]_b$ est la viscosité intrinsèque d'un polymère de type $(B)_n$, de même masse molaire $\overline{Mw}$, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du copolymère séquencé $(A\text{-}B)_n$ de même masse molaire $\overline{Mw}$ sera donnée par la relation :

$$\mathrm{Ln}\,[\eta] = a\ \mathrm{Ln}\,[\eta]_a + b\ \mathrm{Ln}\,[\eta]_b \qquad (8)$$

Nous avons appliqué cette relation à des copolymères acrylate de méthyle - styrène à partir de résultats donnés dans la littérature (72).

Les relations de Mark Houwink dans le benzène à 30°C pour le polyacrylate de méthyle et le polystyrène sont respectivement :

$$\text{PMA} : \quad [\eta] = 3{,}56.10^{-5}\ \overline{Mw}^{\,0{,}798} \qquad (9)$$

$$\text{PS} : \quad [\eta] = 1{,}06.10^{-4}\ \overline{Mw}^{\,0{,}735} \qquad (10)$$

(la relation de Mark Houwink pour le polystyrène dans le benzène à 30°C est donnée dans la littérature (73)).

Pour des copolymères styrène - acrylate de méthyle, dont la structure n'est pas décrite (il s'agit selon toute évidence d'un copolymère statistique nous trouvons dans la littérature (72) les relations de Mark Houwink pour différentes compositions en masse de styrène par rapport à la masse totale de polymère :

SM 76, contenant 77 % en masse de styrène : $[\eta] = 8{,}9.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}744}$ (11)

SM 65, contenant 66 % en masse de styrène : $[\eta] = 7{,}1.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}759}$ (12)

SM 40, contenant 40 % en masse de styrène : $[\eta] = 6{,}1.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}780}$ (13)

La viscosité intrinsèque étant dans tous les cas déterminée à 30°C dans le benzène.

Si on applique la relation de composition (10) à ces copolymères, nous obtenons :

SM 76 : $[\eta] = 0{,}77\ \mathrm{Ln}(1{,}06.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}735}) + 0{,}23\ \mathrm{Ln}(3{,}56.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}798})$

$[\eta] = 8{,}2.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}749}$ (14)

SM 65 : $[\eta] = 0{,}66\ \mathrm{Ln}(1{,}06.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}735}) + 0{,}34\ \mathrm{Ln}(3{,}56.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}798})$

$[\eta] = 7{,}3.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}756}$ (15)

SM 40 : $[\eta] = 0{,}40\ \mathrm{Ln}(1{,}06.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}735}) + 0{,}60\ \mathrm{Ln}(3{,}56.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}798})$

$[\eta] = 5{,}6.10^{-5}\ \overline{Mw}^{0{,}775}$ (16)

Nous remarquons que les relations (11) et (14) ; (12) et (15) ; (13) et (16) sont très voisines, ce qui permet de dire qu'en première approximation la relation (8) s'applique également dans ce cas.

Il serait bon d'essayer d'appliquer cette relation à d'autres types de copolymères séquencés afin de savoir s'il s'agit de résultats fortuits ou d'une généralité.

Nous avons constaté d'autre part que les produits bi et triséquencés de même composition pondérale que les polycondensats multiséquencés ne satisfont pas à la relation de Mark Houwink (6) mais donnent des valeurs de $[\eta]$ inférieures à la théorie. Cela peut provenir de plusieurs raisons :

- la relation de Mark Houwink ne s'applique qu'à partir d'une certaine valeur de $\overline{Mw}$, c'est à dire à partir d'un certain degré de polymérisation,

- sur les polymères de faibles masses molaires, l'influence de la nature des groupements terminaux sur la viscosité en solution peut être importante, et on note que dans le cas des produits bi et triséquencés les extrémités de chaines ne sont pas réactives ($-CH_3$), alors que dans le cas des produits pluriséquencés nous sommes en présence de groupements -COOH et -OH qui peuvent créer des interactions avec le solvant.

V.2.- ETUDE EN ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Cette étude a été réalisée sur un appareil Thermal Analyzer Du Pont de Nemours 990 équipé d'une cellule de mesure de type DSC. Nous avons, comme pour les études d'analyse thermique différentielle sur les oligomères, étudié le comportement des matériaux après une première fusion et refroidissement rapide, au cours d'une deuxième montée en température à $20°C.mn^{-1}$.

Nous avons enregistré les thermogrammes des deux montées en température et nous avons constaté que d'une part le pic de fusion et le point de transition vitreuse situé vers -75°C étaient identiques dans les deux cas, et que d'autre part, le point de transition vitreuse secondaire se déplaçait de 1 à 2°C (vers les basses températures) entre la première et la deuxième montée en température.

Chacun des thermogrammes a été réalisé au moins 2 fois sur des prises d'essais différentes de l'échantillon.

Nous avons tout d'abord étudié le thermogramme d'un copolycondensat séquencé (polyamide 11 $\overline{Mn}$ 2090-seq-poly(oxyéthylène)dihydroxy $\overline{Mn}$ 975) de masse molaire élevée ($[\eta]$ = 1,5) et contenant très peu d'oligomères résidue

Ce thermogramme montre une transition vitreuse à -74°C, une autre à -4°C, très peu intense, et un pic de fusion cristalline situé à 173°C (figu V.2).

Le point de transition vitreuse à -74°C correspond au point de tran sition vitreuse de la séquence poly(oxyéthylène), par contre le point de fusion du poly(oxyéthylène) n'apparait plus.

Le pic de fusion cristalline à 173°C correspond exactement avec cel de la séquence polyamide 11 de masse $\overline{Mn}$ = 2090. On n'observe pas de point de transition vitreuse à 42°C dû au polyamide, mais ce point n'était pas visible dans le cas de l'oligomère polyamide 11 de masse $\overline{Mn}$ = 2090.

Par contre, nous observons un point de transition vitreuse à -4°C, facilement repérable grâce à la courbe dérivée donnée avec le thermogramme. Cette transition, très faible, ne correspond à aucune transition vitreuse des oligomères.

Si nous considérons le thermogramme d'un copolymère séquencé (poly- amide 11 2090-séq-poly(oxytétraméthylène)dihydroxy 1000) préparé de la même manière que le produit précédent, on observe là encore un pic de fusion cristalline à 173°C et un point de transition vitreuse très faible à -10°C.

On remarque grâce à ces deux thermogrammes que le copolymère séquen présente le même point de fusion que l'oligomère polyamide dont il est issu et cela quelle que soit la nature du polyéther entrant en réaction. D'autre thermogrammes enregistrés sur des séquencés de même type constitués de séquences polyamides de plus faibles masses l'ont confirmé.

Figure V.2 - Thermogrammes ATD pour un poly(amide-11-

Nous avons d'autre part préparé des copolymères séquencés de masses élevées ($[\eta] \sim 1,5$) à base de polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 2090 et de divers polyoxyalcènes ayant des motifs dérivés des diols suivants :

éthylène glycol, motif CH_2CH_2O
diéthylène glycol, motif $CH_2CH_2O\ CH_2CH_2$
triéthylène glycol, motif $CH_2CH_2O\ CH_2CH_2O\ CH_2CH_2$
polyéthylène glycol, $\overline{Mn}$ = 400
polyéthylène glycol, $\overline{Mn}$ = 1500
polyéthylène glycol, $\overline{Mn}$ = 2500

Nous en avons enregistré les thermogrammes dans les mêmes conditions. Les résultats sont regroupés dans le tableau V.2.

Essai	Nature du diol	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)	PF (°C)
1	Ethylène glycol	-	- 17	173
2	Diéthylène glycol	-	- 14	172
3	Triéthylène glycol	-	- 16	173
4	Polyéthylène glycol $\overline{Mn}$ = 550	- 72	- 11	175
5	Polyéthylène glycol $\overline{Mn}$ = 975	- 74	- 4	173
6	Polyéthylène glycol $\overline{Mn}$ = 1360	- 60	+ 2	173
7	Polyéthylène glycol $\overline{Mn}$ = 2250	- 60	+ 6	173

Tableau V.2

Nous appelons Tg 1 le premier point de transition vitreuse et Tg 2 le second qui apparait à une température plus élevée mais est moins intense.

On constate que le point de transition vitreuse Tg 2 se déplace vers les hautes températures lorsque la proportion en masse d'oligomères poly(oxy-éthylènes) par rapport au copolycondensat croît. Nous avons visualisé ce phénomène en traçant la courbe Tg 2 en fonction du pourcentage en masse de polyéther dans le séquencé (figure V.3) à partir des données du tableau V.3.

Essai	Tg 2 (°C)	Nature du polyéther	% en masse
1	- 17	E.G.	3
2	- 14	D.E.G.	5
3	- 16	T.E.G.	7
4	- 10	PEG 550	21
5	- 4	PEG 975	32
6	+ 2	PEG 1360	39
7	+ 6	PEG 2250	52

Tableau V.3

On observe que cette courbe est une droite tout au moins dans la limite de notre précision expérimentale.

Ce type de transition intermédiaire, dont la température varie en fonction de la composition en poids du copolycondensat, a déjà été constaté notamment dans le cas des copolycondensats séquencés poly(carbonate-séq-ester) par HUET (22). Cela semble montrer qu'il existe une certaine compatibilisation entre les séquences mais que celle-ci est très faible compte tenu du fait que le point de transition est peu intense.

Nous avons d'autre part poursuivi l'élévation de température des polycondensats séquencés au-delà de leur fusion et jusqu'à leur dégradation et nous avons noté, dans le cas du séquencé (polyamide 11 2090-séq-polyéthylène glycol 975) un début de dégradation à 400°C et une dégradation totale vers 480°C. Ces résultats confirment les résultats trouvés en analyse thermogravimétrique.

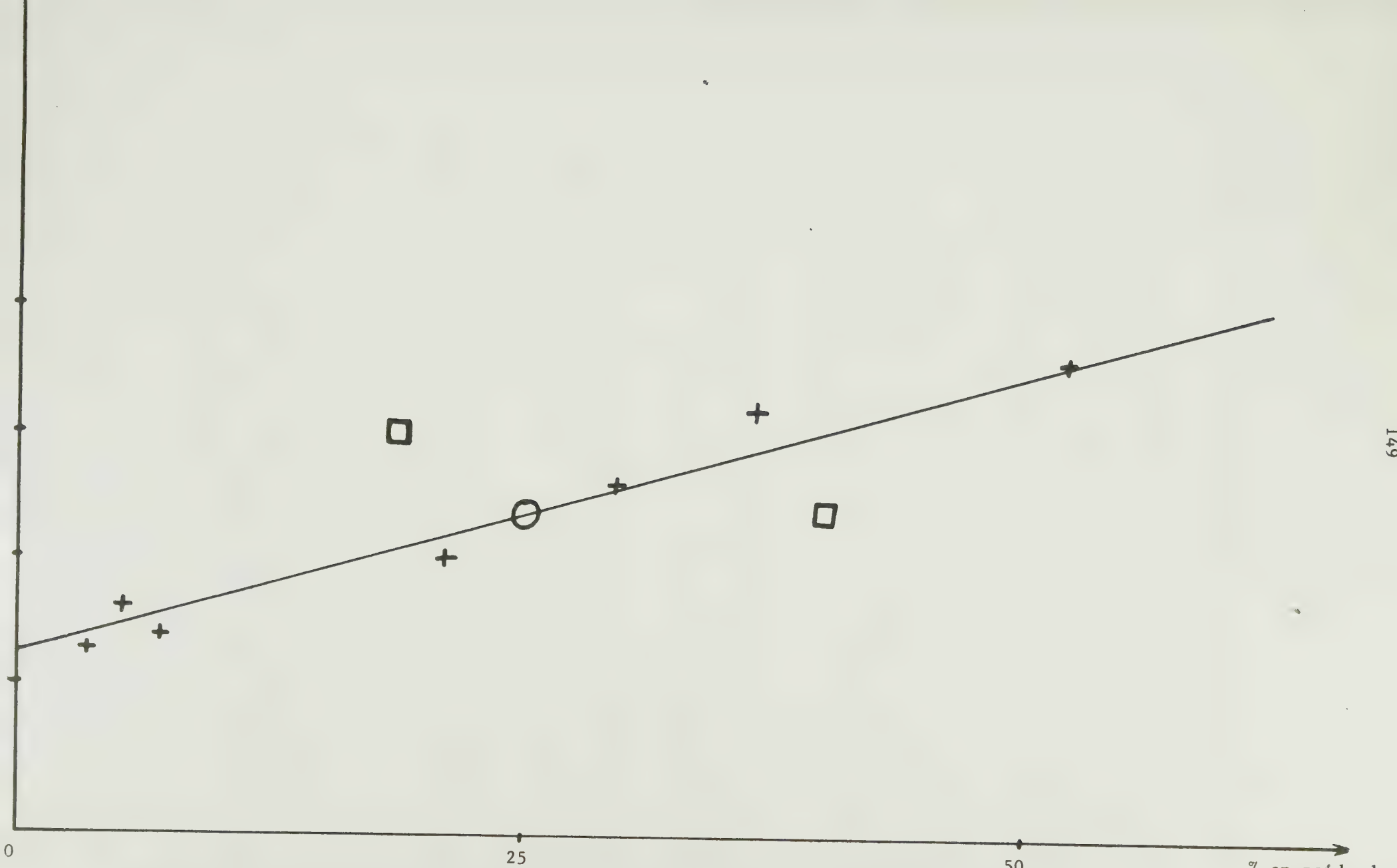


Figure V.3 - Variations du point de transition vitreuse Tg 2 en fonction du pourcentage en masse de séquences polyoxyéthylène dans le copolycondensat séquencé poly(amide 11-séq-oxyéthylène).

V.3.- STRUCTURE DES COPOLYCONDENSATS SEQUENCES POLY(AMIDE-SEQ-OXYETHYLENE)

L'analyse des résultats fournis par l'étude ATD montre que les copolycondensats séquencés (polyamide 11-séq-oxyéthylène) possèdent à l'état solide une structure présentant une ségrégation de phases avec formation de domaines séparés ou nodules polyamide 11 et une matrice composée essentiellement de séquences poly(oxyéthylène), mais où éventuellement pourraient se trouver des séquences polyamides 11.

En effet, cette structure permet d'expliquer la présence du point de fusion identique à celui des séquences polyamides, puisqu'il correspond à la fusion des nodules cristallisés de polyamides, et la présence du point de transition vitreuse identique à celui des séquences polyoxyéthylènes, qui en constitue la matrice.

Le point de transition vitreuse de plus faible intensité s'explique par une compatibilisation partielle entre les séquences polyoxyéthylènes de la matrice et quelques séquences polyamides dispersées dans celle-ci.

Le comportement du séquencé dans ces zones compatibles serait à rapprocher de celui d'un copolycondensat statistique où la transition vitre est intermédiaire entre celles des homopolycondensats et dépend de la composition du copolymère.

Cette ségrégation de phase pourrait expliquer l'existence de la relation définie pour les viscosités en solution (V.1).

$$\text{Ln}\,[\eta] = a\,\text{Ln}\,[\eta_A] + b\,\text{Ln}\,[\eta_B]$$

qui semble montrer que même en solution la ségrégation subsiste, et que la présence de séquences étrangères n'influe pas sensiblement sur la viscosité des différents types de séquences. Ceci reste néanmoins à étudier sur d'autres types de séquencés.

Si nous considérons, d'autre part, le cas des bi et triséquencés, nous observons toujours le point de fusion identique à celui de l'oligomère polyamide, le point de transition vitreuse identique à celui le l'oligomère polyéthylène glycol, par contre, le deuxième point de transition vitreuse diffère quelque peu (tableau V.4).

Essai	$\overline{Mn}$ PA	$\overline{Mn}$ PEG	% en masse de PEG	Tg 2 (°C)
diséquencé PA-PEG	2170	715	25	- 6
triséquencé PA-PEG-PA	2170	975	18	0
triséquencé PEG-PA-PEG	2090	715	40	- 6

Tableau V.4

Si on place ces points sur la planche V.3 qui donne Tg 2 en fonctio du pourcentage en masse de polyoxyéthylène dans le produit séquencé, on constate que le diséquencé se place sur la courbe, alors que les produits triséquencés en sont éloignés de part et d'autre.

On constate que le point de transition correspondant au produit diséquencé se place très bien sur la droite correspondant aux produits mult séquencés alors que les deux points correspondant aux deux structures de triséquencés envisageables s'en éloignent. A vrai dire, ceci n'est pas tellement étonnant. A partir d'un certain nombre de séquences, le rapport $\frac{\eta A}{\eta B}$ du nombre des séquences de type A et B est sensiblement égal à 1 quel que soit le nombre de séquences puisque $\frac{\eta A}{\eta B} = \frac{\eta A}{\eta(A+1)}$; ainsi, si $\eta A = 4$ ce rapport vaut $\frac{4}{5} = 0,8$, si $\eta A = 7$, ce rapport vaut $\frac{7}{8} = 0,9$. Dans un produit diséquencé, ce rapport vaut rigoureusement 1 ; par contre, dans un copolycondensat triséquencé, il vaut dans tous les cas 0,5 et ce produit s'avère ainsi être d'une composition très différente des autres.

Nous proposons donc de donner une représentation schématique de la structure à l'état solide du copolymère séquencé (figure V.4) d'après un modèle donné par LEGRAND (68) pour les copolycondensats (polysiloxane-séq-carbonate). Il serait intéressant de visualiser ceci par une étude en microscopie électronique, ce que malheureusement nous n'avons pu faire faute de posséder l'équipement nécessaire, particulièrement en ce qui concerne la préparation des échantillons.

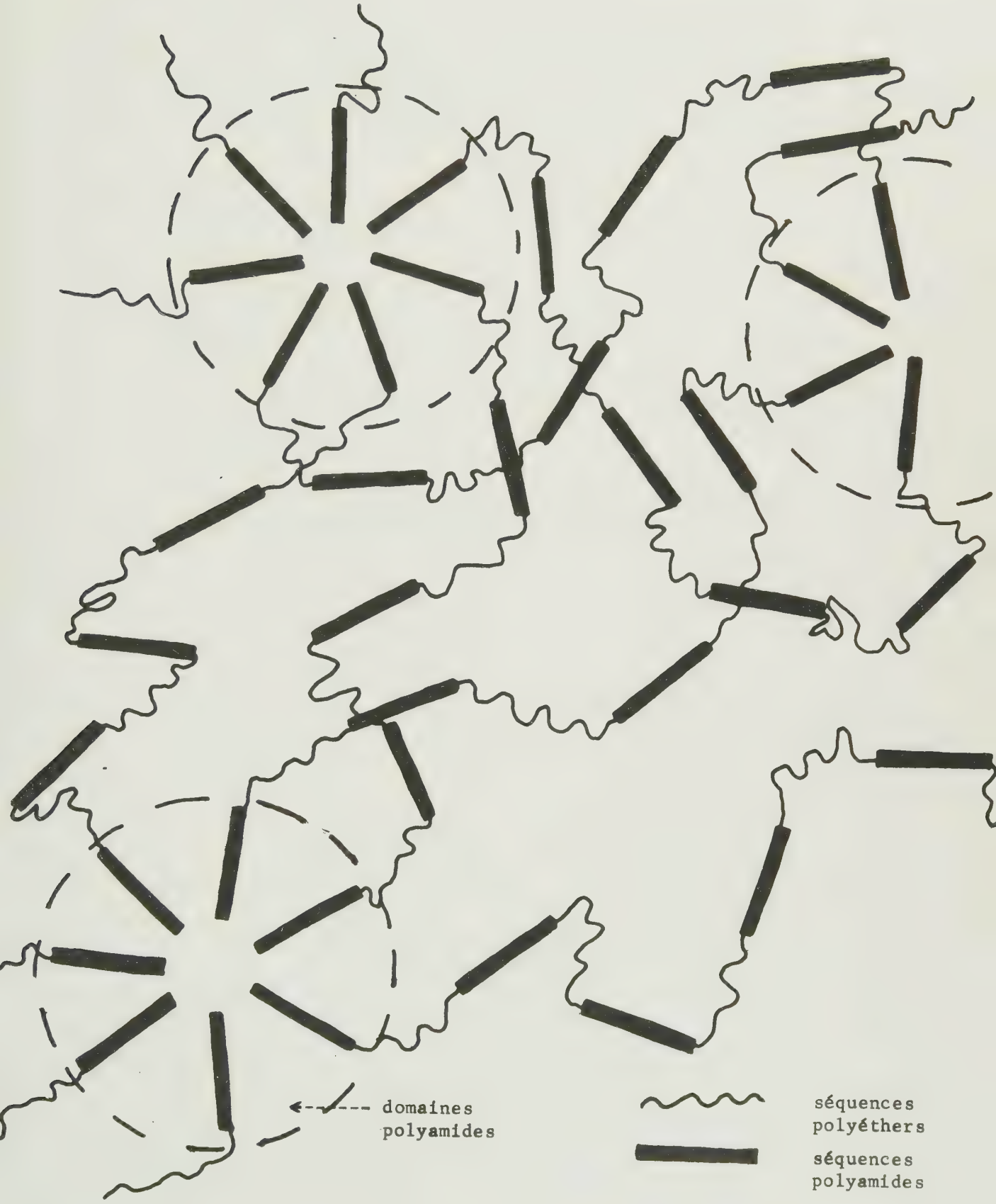


Figure V.4 - Représentation schématique probable de la structure à l'état solide d'un poly(amide-séq-éther).

VI - ETUDE TECHNOLOGIQUE

Nous avons étudié les propriétés technologiques des copolycondens séquencés (poly(amide-séq-éther) dans les différentes formes sous lesquell ils pourraient être utilisés commercialement : éprouvettes moulées et fibr

VI.1.- EXTRUSION - MOULAGE

Nous avons effectué les études d'extrusion et de moulage essentiellement sur un copolycondensat séquencé (polyamide 11 2090-séq-polyoxyéthylène 975), de viscosité intrinsèque au moins égale à 1,3. Nous avons ensuite soumis les éprouvettes moulées à différents tests mécaniques et physico-chimiques afin d'en connaitre les propriétés et le domaine d'utilisation.

VI.1.1.- Conditions de mise en oeuvre

VI.1.1.a - Extrusion

Le copolymère séché sous vide est extrudé sur une extrudeuse BRABENDER, afin de le rendre plus homogène et surtout d'y incorporer, le cas échéant, des additifs d'antivieillissement, dans les conditions suivantes :

- température : 195°C
- vitesse : 80 t/mn

Le produit extrudé est broyé puis séché sous vide.

VI.1.1.b - Moulage

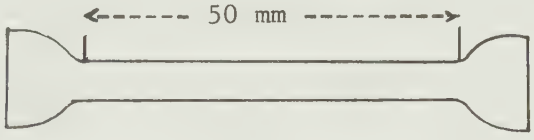
Les éprouvettes moulées sont réalisées à partir du produit extrud sur une presse à injecter ARBURG. La température du fourreau de la vis éta de 195°C, la température du moule de 20°C.

VI.1.2.- Tests mécaniques

Les éprouvettes moulées sont soumises à différents tests mécanique après un conditionnement standard de 15 jours à 20°C - 50 % d'humidité relative.

VI.1.2.a - Traction

Les tests de traction sont réalisés sur des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur et de longueur de section étroite 50 mm.



éprouvette de traction

Les essais sont réalisés à 20°C, à la vitesse d'étirage de 14 mm/n selon la norme ASTM n° D 638 67T.

Les tests sont faits sur un lot de 10 éprouvettes et on prend la moyenne des résultats obtenus.

Pour un copolycondensat séquencé (polyamide 11 2090-séq-polyoxyéthylène 975) de viscosité intrinsèque $[\eta] = 1,35$, nous avons obtenu les résulta suivants :

- allongement au seuil d'écoulement : 14,0 %
- contrainte au seuil d'écoulement : 97 kg/cm2
- allongement à la rupture : 560 %
- charge à la rupture : 280 kg/cm2

La figure VI.1 représente le diagramme réalisé pour une éprouvett au cours du test de traction (charge en fonction de l'allongement).

VI.1.2.b - Module de rigidité en torsion

Le module de rigidité en torsion G a été calculé à différentes températures pour un copolycondensat séquencé (polyamide 11 2090-séq-poly-oxyéthylène 975) de viscosité intrinsèque $[\eta] = 1,35$. Les essais ont été réalisés selon la méthode de CLASH et BERG, norme ASTM n° D 1043 61T et donnent les résultats suivants (tableau VI.1) :

T (°C)	- 40	- 20	0	20	40	60
G (kg/cm2)	1040	740	560	510	500	490

Tableau VI.1

Nous avons tracé la courbe donnant le module de rigidité en torsion G en fonction de la température pour le produit séquencé considéré ainsi que celle correspondant à un polyamide 11 plastifié Rilsan P 40 et à un copoly(ester-séq-éther) Hytrel 5555 (figure VI.2).

Nous observons que le copoly(amide-séq-éther) que nous avons prép présente à basse température un module de rigidité en torsion G plus faibl que les deux autres polymères, ce qui montre que sa souplesse est alors plus élevée. D'autre part, l'allure de la courbe G = f(T) relative au copoly(amide-séq-éther) indique que ce produit conserve d'excellentes caractéristiques de souplesse, quelle que soit la température.

VI.1.2.c - Température Vicat

Le test, appelé température (ou point) Vicat, norme ASTM D 1525 6 consiste à déterminer la température à partir de laquelle une aiguille de 1 mm2 de section, soumise à une charge de 1 kg, pénètre de 1 mm dans un matériau. Ce test a été effectué sur des éprouvettes moulées de (polyamide

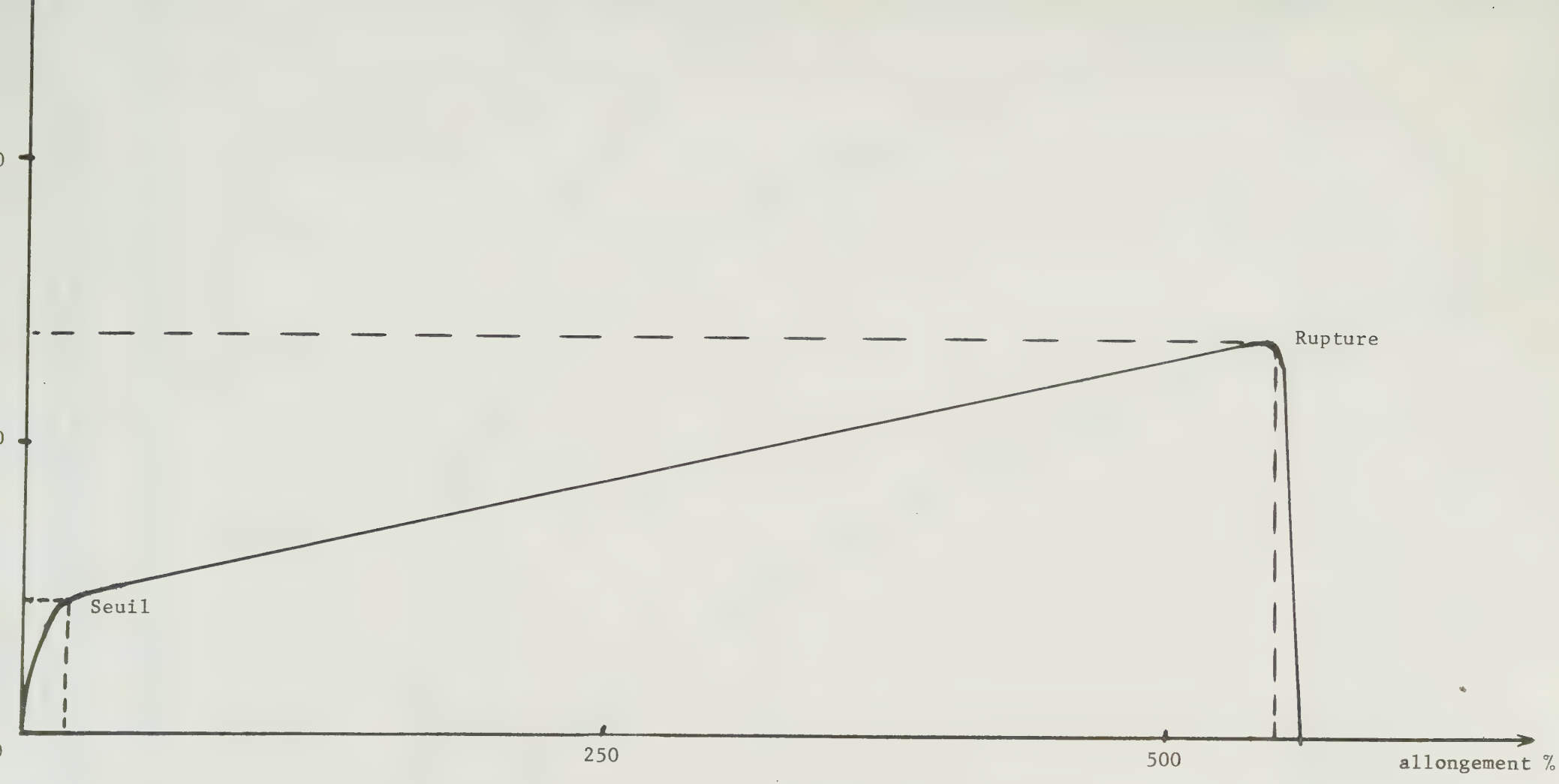


Figure VI.1 - Diagramme de traction représentant les variations de la charge en fonction de l'allongement pour un poly(amide 11-séq-oxyéthylène) ; (il est réalisé sur éprouvette moulée).

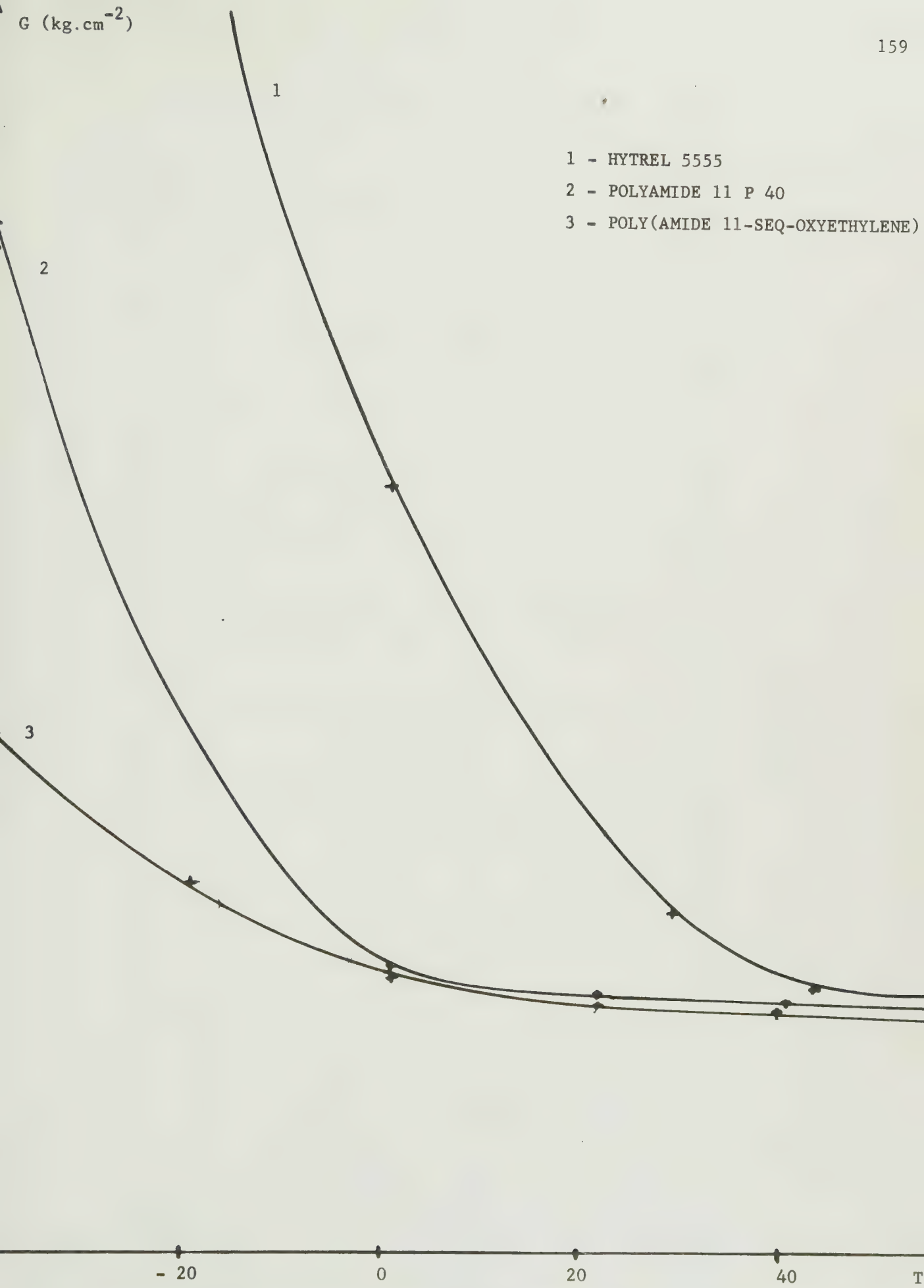


Figure VI.2 - **Variations du module de rigidité en torsion G en fonction de la température pour différents matériaux.**

Produit		PA 11 - PEG 66 - 33	PA 11 - PEG 50 - 50	PA 11-PTMG 75 - 25	PA 11-PTMG 50 - 50	HYTREL 5555	HYTREL 6355	BMNO P 40
Traction								
seuil	allongement %	14	15	18	18	30	30	37
	charge kg/cm2	97	65	140	54	108	129	194
rupture	allongement	560	300	350	600	535	380	360
	charge	280	162	227	118	335	300	470
Vicat sous 1 kg		151°C	125°C	163°C	115°C	177°C	180°C	153°C
Clash et Berg	- 40°C	1040	464	2650	773	2000	5000	4700
	- 20°C	740	314	1600	364	900	3000	2000
	0°C	560	240	1000	238	570	1700	1500
	22°C	510	273	825	299	500	1000	900
	40	500	-	-	182	490	650	550
	60	490	160	400	131	470	500	500
Choc Dynstat		non casse	non casse	non casse	non casse	non casse	non casse	non casse

Tableau VI.2

2090-séq-polyoxyéthylène 975) et a donné pour valeur du point Vicat :

T = 151°C

Notons que le point Vicat du polyamide 11 plastifié (Rilsan P 40) est de : T = 153°C.

VI.1.2.d - Choc Dynstat

Les tests ont été faits selon la norme DIN 53 453, sur un appareil Dynstat CEMP. Nous avons constaté que nos matériaux ainsi que le Hytrel 5555 et le Rilsan P 40 ne cassent pas à 20°C et ceci que les tests soient faits sur éprouvettes entaillées ou non. Par contre, à - 40°C, les échantillons de Hytrel et Rilsan cassent contrairement au poly(amide-séq-éther) que nous avons préparé.

VI.1.2.e - Interprétation des résultats

Pour pouvoir interprêter les résultats des tests mécaniques, il est nécessaire de pouvoir comparer ces résultats aux valeurs trouvées pour des produits connus. Nous donnons dans le tableau VI.2 les résultats obtenus sur différents tests d'une part pour différents types de séquencés poly-(amide-séq-éther) que nous avons préparés, et d'autre part pour des produits commerciaux souples : Rilsan BMNO P 40, Hytrel de différents grades de souplesse (préparés par Du Pont de Nemours). Pour les produits que nous avons préparés, nous donnons la composition pondérale et la nature des séquences.

Rappelons que le Rilsan BMNO P 40 est un polyamide 11 plastifié par additifs, que les Hytrel 6355 et 5555 sont des copolycondensats séquencé poly(ester-séq-éther) constitués de séquences polybutylènetéréphtalate et de séquences poly(oxytétraméthylène) ; leur structure proche de celle de nos matériaux nous a conduit à les prendre en comparaison.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées des valeurs données dans le tableau VI.2 :

- Dans une même série de matériaux (PA 11 - PEG 66.33 et PA 11 - PEG 50.50 par exemple), la résistance du matériau est d'autant plus élevée que la proportion en masse de polyéther est moins grande ; il en est de même pour la température Vicat et le module de rigidité en torsion.

- Les propriétés mécaniques de nos matériaux sont voisines de celles des Hytrel et du BMNO P 40 surtout en ce qui concerne les produits à teneur modérée en polyéther (25 à 33 %), par contre, le module de rigidité en torsion semble plus faible pour nos matériaux que pour les autres produits ce qui est le signe d'une meilleure souplesse.

VI.1.3.- Tests physico-chimiques

Sous l'appellation "tests physico-chimiques" nous réunissons les tests de résistance aux agents chimiques, aux intempéries, à la chaleur. Ces tests ont été effectués sur un copolycondensat séquencé (polyamide 11 2090-séq-polyoxyéthylène 975) de viscosité intrinsèque $[\eta] = 1,35$, sous forme d'éprouvettes moulées.

VI.1.3.a - Résistance aux agents chimiques

Le tableau VI.3 donne les valeurs des variations de masse d'éprouvettes moulées immergées pendant 14 jours à 25°C dans différents agents chimiques. Ces tests sont réalisés pour connaitre l'aptitude des matériaux à une utilisation en tuyau souple pour le transport des fluides.

Une remarque s'impose : le poly(amide-séq-oxyéthylène) reprend près de 20 % en masse d'eau après 14 jours d'immersion, alors que les matériaux de référence ne reprennent rien. Nous sommes donc en présence de matériaux très hydrophiles, ce qui présente certains avantages ou de graves inconvénients selon l'utilisation souhaitée.

Le défaut majeur est sans conteste la fragilité aux solutions à 10 % de NaOH ou de H_2SO_4 ; des études sont en cours pour remédier à ce défaut.

Δ m %	PA 11 2090-séq-PEG 975	BMNO P 40	HYTREL 5555
eau	19,3	0,3	0,5
solution NaOH à 10 %	fissuration	0,1	0,1
solution H_2SO_4 à 10 %	fissuration	0,3	0,6
fréon 11	18,8	9,0	26,4
acétone	10,3	- 3,8	7,7
benzène	18,5	1,7	29,1
éthanol	23	- 0,6	5,4
isooctane	1,6	- 0,5	2,6
solution $ZnCl_2$ à 50 %	--- pas de variations ----------		

Tableau VI.3

VI.1.3.b - Résistance aux intempéries et aux tests "chaleur"

Des tests sont en cours au moment où nous rédigeons ce travail, pour connaitre la résistance de nos matériaux aux intempéries, à la chaleur sèche à 150°C et à l'hydrolyse à 100°C. Ces tests sont nécessaires pour définir les domaines d'utilisation des matériaux.

VI.2.- FILATURE

L'étude des propriétés technologiques des poly(amide-séq-éther) sous forme de fibres a été réalisée sur des produits constitués de séquences polyamide 11 $\overline{Mn}$ = 2090 et de séquences diéthylène glycol, triéthylène glycol et polyéthylène glycol, $\overline{Mn}$ = 425.

VI.2.1.- Conditions de mise en oeuvre

Les différents polycondensats séquencés testés ont été filés sur une machine de conception RHONE POULENC Textile, permettant de travailler sur de faibles quantités de matière. Les températures de fondoir et de filière étaient respectivement de 265 et 255°C, la vitesse d'embobinage de 70 m/mn.

Les fibres obtenues sont composées de 23 brins non retordus. Elles sont ensuite étirées à froid avec un taux d'étirage de 4,8.

VI.2.2.- Tests mécaniques

Les tests dynamométriques ont été réalisés à l'aide d'un dynamomètre "Dynstron" avec une vitesse de traverse de traction de 20 cm/mn et une prétension de 0,5 centinewton.

Les résultats obtenus pour les différents polycondensats séquencés ainsi que pour le polyamide 11 commercial sont donnés dans le tableau VI.5.

Ces résultats, si on considère principalement la résistance à la rupture, nous amènent à penser que les produits les plus intéressants seront plutôt les produits 1 et 2 à base de diéthylène glycol et de triéthylène glycol.

Produit	1	2	3	Rilsan
Nature de la séquence éther	diéthylène glycol	triéthylène glycol	polyéthylène glycol $\overline{Mn}$ = 425	
$[\bar{\eta}]$ m-crésol à 25°	1,35	1,30	1,40	
Titre (dtx)	4,41	4,27	4,12	3,74
Allongement à la rupture %	17,9	16,1	1,8	12,8
Résistance à la rupture (g)	525	432	310	527
Module d'élasticité (g/dtx)	26,5	15,6	12,3	43,9

Tableau VI.5

VI.2.3.- Tests d'antistaticité

Il s'agit en fait de mesures de résistance chimique sur les fibres des produits déjà cités, faites en courant continu. Cela permet d'apprécier la plus ou moins grande facilité offerte par le fil à l'écoulement des charges électrostatiques. Les conditions expérimentales de cette étude sont décrites dans la partie expérimentale.

Nous avons consigné les résultats relatifs à ces tests dans le tableau VI.6 qui donne les différentes caractéristiques des fibres préparées.

Notons que le Rilsan que nous avons utilisé a subi un traitement antistatique à la filature.

Nous constatons que les valeurs de résistance ohmique pour le produit 1 à base de diéthylène glycol sont inférieures à celles du Rilsan traité et que la résistance augmente lorsque la composition en masse de séquences éther par rapport au produit total croît.

Ceci tend à montrer que l'introduction d'une quantité relativement faible de séquences éther dans le polyamide rend le produit antistatique.

Produits	1	2	3	Rilsan
Nature de la séquence éther	diéthylène glycol	triéthylène glycol	polyéthylène glycol $\overline{Mn}$ = 425	
Pourcentage en masse de séquences éther dans le séquencé	5 %	7 %	16 %	0 %
$[\eta]$	1,35	1,30	1,40	
Section du filament Ø en μ	24,0	21,9	22,6	21,2
Ecart type	1,2	3,0	2,8	2,4
Titre (dtx)	4,41	4,27	4,12	3,74
Résistance par mètre de fil (en ohm)	$7,14.10^{12}$ $1,16.10^{13}$ $2,01.10^{12}$	$7,00.10^{14}$ $1,33.10^{15}$ $9,32.10^{14}$	$9,5.10^{15}$ $4,29.10^{15}$ $3,57.10^{15}$	$4,46.10^{13}$ $1,67.10^{14}$ $3,57.10^{13}$

Tableau VI.6

Cependant, cette étude serait à refaire sur des produits tissés pour se faire une idée plus juste de leurs propriétés antistatiques.

VI.3.- CONCLUSIONS

Cette étude des propriétés technologiques de nos matériaux montre que nous sommes en présence de matériaux thermoplastiques souples possèdant de bonnes propriétés mécaniques tant sous forme de fibres que sous forme de produits moulés, lorsque la proportion de polyéther dans le polycondensat séquencé n'excède pas 33 % pour les matériaux à mouler et 7 % pour les matériaux à filer.

Leur hydrophilie les rend intéressants du point de vue fibres textiles, mais présente des inconvénients pour les utilisations en pièces moulées (variations de volume).

Les matériaux préparés pour la filature présentent d'autre part de bonnes propriétés antistatiques permanentes, ce qui est très important pour une fibre textile.

C O N C L U S I O N

Nous avons, au cours de cette étude, synthétisé et analysé un nouveau type de matériau qui a fait l'objet de deux brevets (74) (75).

L'étude cinétique de sa réaction de synthèse a permis de déterminer les valeurs de constante de vitesse à différentes températures et de l'énergie d'activation liées à cette polyestérification. C'est la première fois que sont déterminées les caractéristiques d'une polycondensation faite à partir d'oligomères réactifs.

Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles données dans la littérature pour les polyestérifications faites à partir de monomères classiques.

Nous avons au cours de cette étude mis en évidence le rôle de la phase de compatibilisation et la possibilité qui existe de la supprimer par addition d'un peu de copolycondensat séquencé au mélange d'oligomères réactifs initial, ce qui permet de réduire sensiblement la durée de réaction.

L'étude des propriétés physiques de ce matériau poly(amide-séq-éther) a permis de mettre en évidence une ségrégation de phases entre séquences polyamides et polyéthers ; elle ne semble cependant pas totale. Il aurait été intéressant de pouvoir confirmer cette structure par une observation du matériau au microscope électronique, mais cela ne nous a pas été possible pour des raisons matérielles.

L'étude des caractéristiques technologiques a montré que le matériau que nous avons préparé est proche du polyamide 11 par ses propriétés mécaniques mais possède une rigidité beaucoup moins importante. Il s'agit donc, sur le plan technologique, d'un polyamide 11 assoupli de façon permanente. Signalons qu'entre autres qualités, ce produit résiste remarquablement au choc à froid.

En ce qui concerne une éventuelle utilisation textile, les copolycondensats séquencés à base de diéthylène glycol, triéthylène glycol et polyéthylène glycol, Mn = 400, présentent de bonnes caractéristiques : résistance à la rupture identique à celle du Rilsan, souplesse supérieure, hydrophilie améliorée et surtout d'intéressantes propriétés antistatiques.

L'étude en cours sur le vieillissement et la tenue à la chaleur nous permettra de définir le domaine d'application de nos matériaux et d'envisager les conditions de son éventuel développement commercial.

° ° °

PARTIE EXPERIMENTALE

A - SYNTHESE D'OLIGOMERES POLYAMIDES 11 A EXTREMITES REACTIVES

A.1.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 mono et diacides

A.1.1.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 monoacides

Un mélange de 402 g d'acide amino 11 undécanoïque et de 57 g d'acide stéarique est chargé dans un réacteur d'un litre en pyrex et porté à 200°C sous courant d'azote. Dès que la fusion des réactifs est effectuée, le mélange est agité. La température est progressivement portée de 200°C à 250°C en 2 heures. On laisse la réaction se poursuivre ensuite 2 heures à 250°C. Le produit obtenu est ensuite laissé sous atmosphère d'azote pendant le refroidissement. Il est important de ne pas monter trop rapidement la température afin d'éviter l'élimination du limitateur de chaines.

Le produit obtenu a une masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{Mn}$ = 2170, et ne présente plus de groupements terminaux $-NH_2$. Il présente une viscosité intrinsèque $[\eta]$ = 0,18.

A.1.2.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 diacides

Un mélange de 402 g d'acide amino 11 undécanoïque et de 29 g d'acide adipique est chargé dans un réacteur d'un litre. La réaction s'effectue suivant le même mode opératoire que pour les oligomères polyamides 11 monoacides. Le produit obtenu a une masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{Mn}$ = 210

Nous avons, de la même manière, obtenu des oligomères polyamides 11 diacides de différentes masses molaires comme le montrent les valeurs du tableau A.1 :

$\overline{Mn}$ des oligomères	Acide amino 11 undécanoïque (g)	Acide adipique (g)	$[\eta]$ m-crésol 25°C
2100	402	29,0	0,20
4480	402	10,8	0,40
8050	402	5,2	0,65
11400	402	3,6	0,80
14500	402	2,8	0,90

Tableau A.1

A.2.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 mono et diamines

La synthèse d'oligomères polyamides 11 monoamines et diamines s'opère en deux étapes :

- préparation d'un prépolycondensat en autoclave
- polycondensation du prépolycondensat en réacteur, sous courant d'azote.

Le mode opératoire est le même pour les deux types d'oligomères.

A.2.1.- Prépolycondensation

Dans un tube en pyrex, on introduit l'acide amino 11 undécanoïque et limitateur en quantités adéquates, en présence de quelques centimètres cube d'eau (voir tableau A.2). Le tube est placé dans un autoclave. Après avoir été purgé à l'azote, pour éliminer toute trace d'oxygène, l'autoclave est mis sous pression d'azote (20 bars) et chauffé de manière à ce que la tempé rature passe de 20°C à 250°C en 2 heures. Il est nécessaire de procéder à d

détentes régulières et lentes pour maintenir la pression à 20 bars, sans toutefois perdre de limitateur de chaines. La prépolycondensation est poursuivie 4 heures à 250°C ; puis on laisse refroidir sous pression. Le produi récupéré est broyé et séché.

A.2.2.- Polycondensation

Le prépolycondensat est chargé dans un réacteur de verre d'un litre, mis sous atmosphère d'azote et chauffé de manière à atteindre 200°C en 1 h, le mélange est agité et la température portée de 200 à 250°C en 2 heures. Le mélange réactionnel est alors maintenu à 250°C pendant 1 heure, puis refroidi sous courant d'azote.

Le tableau A.2 donne les conditions opératoires pour la synthèse d'oligomères mono et diamines.

Nature des oligomères polyamides 11	Monoamines	Diamines
Limitateur de chaines	dodécylamine	hexaméthylène diamine
Acide amino 11 undécanoïque (g)	80,0	80,0
Limitateur (g)	3,0	1,85
Eau (cm3)	4	4
$\overline{Mn}$	5100	5300
$[\eta]$	0,40	0,45
-COOH résiduels ($meqH^+/g$)	traces	traces

Tableau A.2

A.3.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 mono et diesters

Nous donnons ici les modes opératoires pour obtenir les polyamides 11 diesters. Les oligomères polyamides 11 monoesters sont obtenus selon les mêmes modes opératoires en partant des oligomères monoacides.

A.3.1.- Estérification en solution

Dans un ballon tricol de 1 litre muni d'un réfrigérant à reflux et d'un système d'agitation, on place 10 g de polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 5300 ; 7 g de chlorure de lithium et 0,1 g de tétrabutylorthotitanate ($Ti(OBu)_4$) dans 500 cm3 d'alcool butylique primaire anhydre. Le mélange est chauffé au reflux du butanol pendant 8 heures, puis refroidi. Le polyamide est reprécipité dans 3 litres d'acétone, filtré sur verre fritté n° 3, lavé à l'acétone puis à l'éther et séché. Le produit obtenu présente les caractéristiques données dans le tableau A.3.

Oligomères	Polyamide 11 diacide	Polyamide 11 diester butylique
$[COOH]$ meq.g^{-1}	0,375	0,350
$[COOBu]$ meq.g^{-1}	-	0,020
$[NH_2]$ meq.g^{-1}	néant	néant
$[\eta]$	0,45	0,42
Taux de conversion des COOH (%)	-	93

Tableau A.3

Des essais d'estérification ont été effectués dans l'alcool benzyliqu sans addition de LiCl, selon le même mode opératoire. L'estérification a ét suivie par dosage de groupements terminaux -COOH et contrôlés par viscosimétrie.

Le taux de conversion de -COOH atteint également 95 à 97 %.

A.3.2.- Estérification en masse, à l'état fondu

Nous avons synthétisé deux types d'oligomères polyamides 11 diesters par cette méthode, en utilisant soit l'alcool benzylique, soit l'éthylène glycol.

* Alcool benzylique

Dans un réacteur, on place 100 g de polyamide 11 diacide Mn = 2090, 30 g d'alcool benzylique. Le mélange est chauffé sous atmosphère d'azote jusqu'à ce que la température atteigne 220°C et laissé sous agitation au reflux de l'alcool benzylique pendant 6 heures. Puis l'alcool est distillé sous pression réduite (0,1 Torr) à 220°C en 30 minutes. Le produit est refroidi sous courant d'azote, broyé et analysé.

$[\eta] = 0,21$
$[COOH] = 0,065 \text{ meq/g}^{-1}$
Taux de conversion des -COOH = 94 %.

* Ethylène glycol

La diestérification du polyamide 11 diacide par l'éthylène glycol sar polycondensation est difficile à réaliser. Néanmoins, on peut y parvenir dans les conditions suivantes :

On place dans un réacteur 40 g de polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 2090, 8 g d'éthylène glycol et 0,04 g de $Ti(OBu)_4$. On chauffe au reflux de l'éthylène glycol à 220°C sous atmosphère d'azote pendant 1 heure, en agitant le mélan dès la fusion. On laisse refroidir sous courant d'azote. Le produit est broyé finement et placé pendant 24 heures dans un extracteur de Kumagawa au reflux de tétrachlorure de carbone pour éliminer l'éthylène glycol en excès

Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta]$ = 0,26
$[COOH]$ = 0,168 meq.g^{-1}
Taux de conversion des -COOH = 83 %.

A.4.- Synthèse d'oligomères polyamides 11 sans extrémités réactives

Dans un réacteur on place 50 g de polyamide 11 monoacide $\overline{Mn}$ = 2080 et 10 g de dodécylamine. On chauffe, sous atmosphère d'azote, de manière à porter la température de 20 à 200°C en 1 heure, en agitant dès la fusion ; puis on monte la température à 250°C en 2 heures, et on laisse 2 heures à 250°C. On élimine l'excès de dodécylamine sous pression réduite (0,1 Torr) pendant 1 heure. On laisse refroidir sous courant d'azote. Le produit broyé est lavé à l'éthanol à reflux pour éliminer l'excès de dodécylamine.

Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta]$ = 0,20
$[COOH]$ = traces
$[NH_2]$ = traces

B - SYNTHESE DE COPOLYCONDENSATS SEQUENCES POLY(AMIDE-SEQ-ETHER)

B.1.- Synthèses effectuées à partir d'oligomères polyamides 11 diacides et poly(oxyéthylène)ω.ω'dihydroxy

B.1.1.- Synthèse effectuée en réacteur de verre de petit volume

Dans un réacteur tubulaire de petit volume (voir figure B.1) on introduit 41,8 g de polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 2090,
19,5 g de poly(oxyéthylène) dihydroxy $\overline{Mn}$ = 975,
0,2 g de $Ti(OBu)_4$.

On chauffe sous atmosphère d'azote pour porter la température de 20 à 260°C en 25 minutes. On met sous pression réduite (0,1 Torr) et on effectue la réaction pendant 1 h 30 à 260°C avec une vitesse d'agitation de 300 t/mn. On laisse ensuite refroidir sous courant d'azote.

Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta]$ = 1,7
COOH = 0,065 $meq.g^{-1}$
$\overline{Mn}$ = 14800
Taux de conversion du PEG = 95 %.

B.1.2.- Synthèse effectuée dans un réacteur de 2 litres en acier inox (conception SNPA)

Dans un réacteur de 2 litres en acier inox (figure B.2) on introduit
418 g de polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 2090,
195 g de poly(oxyéthylène) dihydroxy $\overline{Mn}$ = 975,
2 g de $Ti(OBu)_4$.

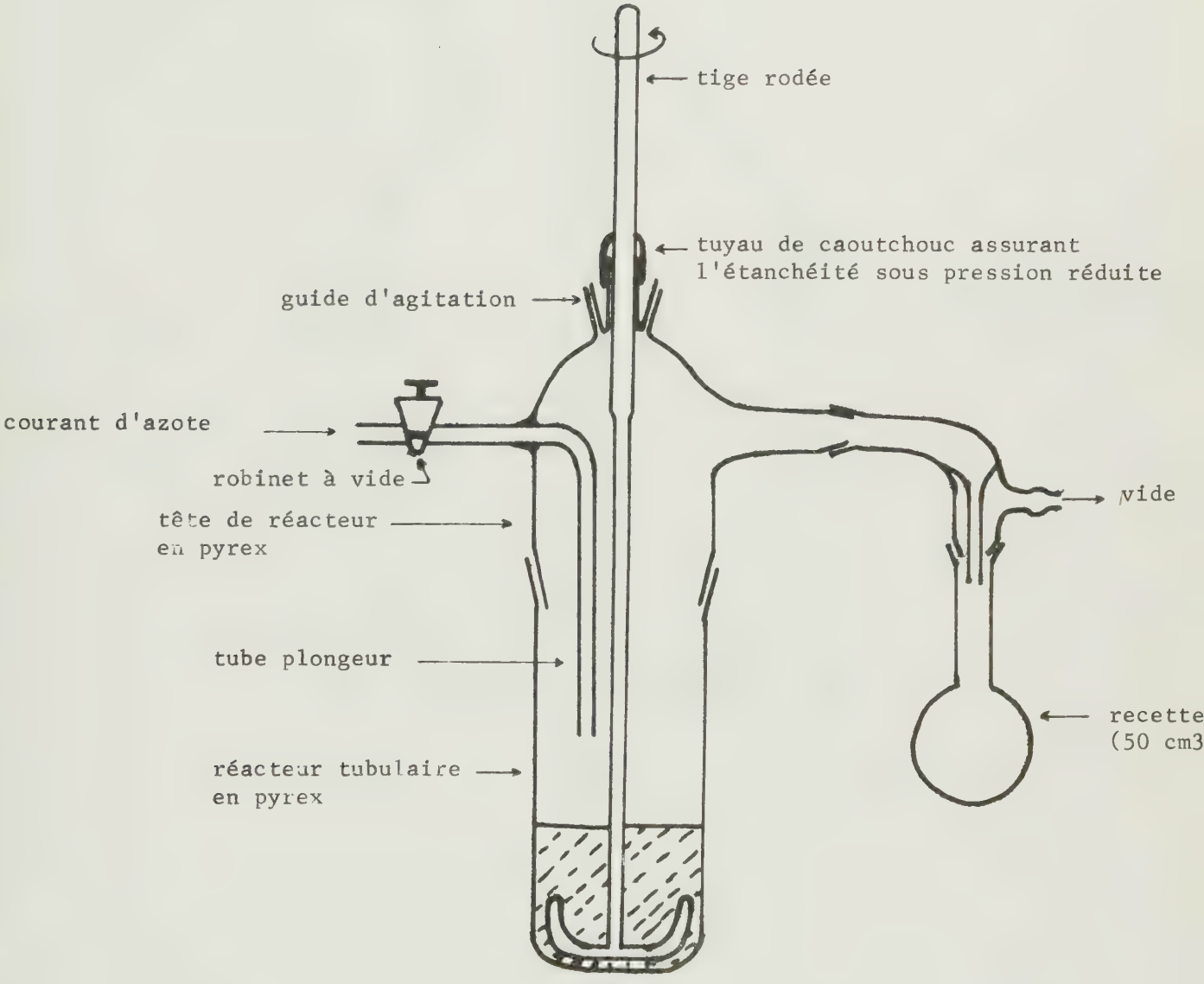


Figure B.1 - Schéma de l'appareillage de polycondensation sur réacteur tubulaire de petit volume.

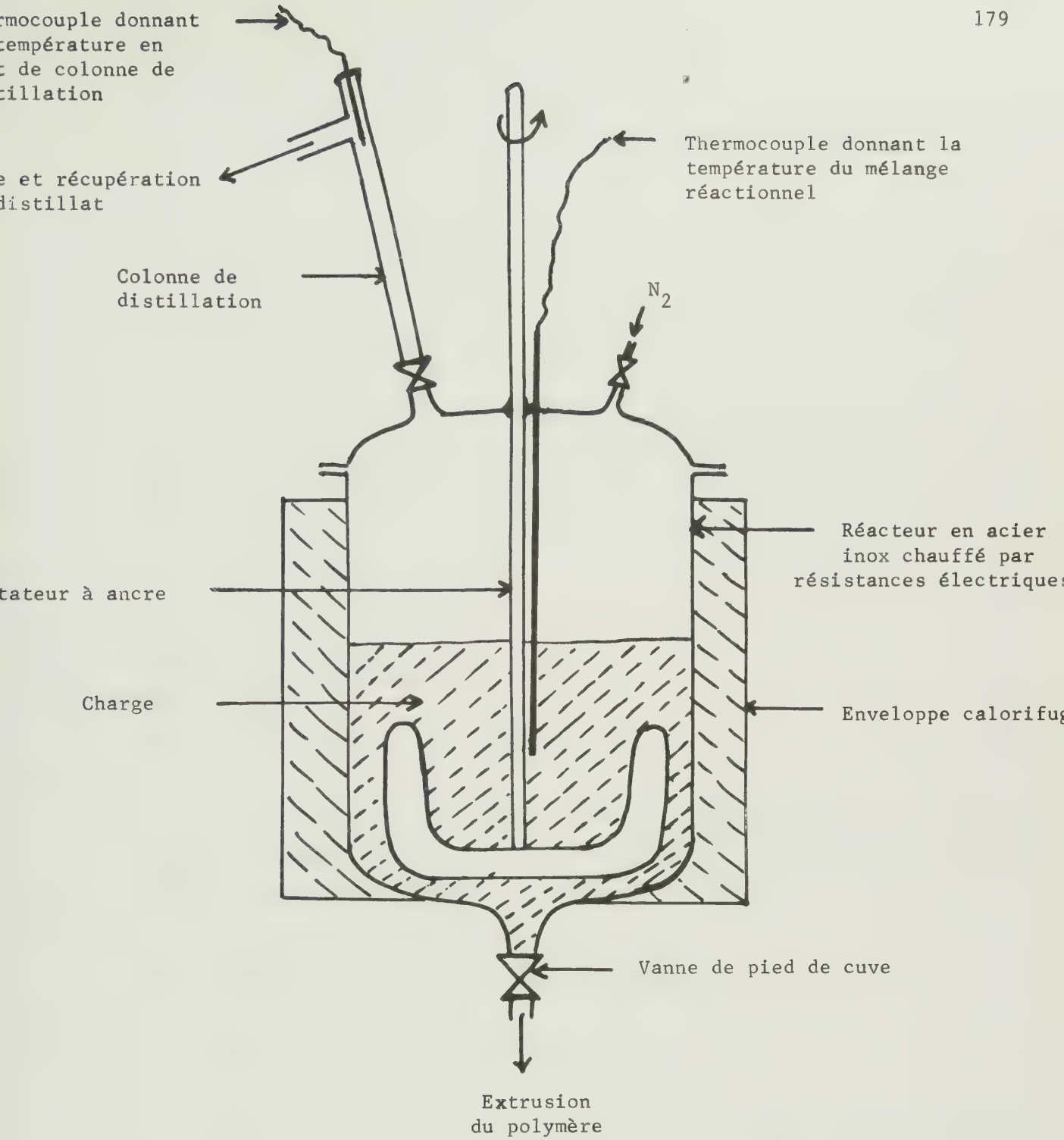


Figure B.2 - Schéma du réacteur en acier inox de 2 litres (conception SNPA).

Le réacteur est purgé à l'azote puis placé sous pression réduite (1 Torr) ; le chauffage est programmé de telle sorte que la température atteigne 270°C en 30 mn, l'agitation étant mise dès que la température atteint 200°C et fixée à 160 t/mn.

La réaction est ensuite poursuivie 45 mn à 270°C, sous 1 Torr. Le réacteur est alors mis sous légère pression d'azote (1 bar) et le produit est extrudé par la vanne de pied de cuve en 30 mn, l'agitation étant arrêtée

Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta] = 1,45$
$[COOH] = 0,072 \text{ meq.g}^{-1}$
$\overline{Mn} = 13800$
Taux de conversion du PEG = 94 %.

La synthèse des poly(amide 11-séq-oxytétraméthylène) et poly(amide 11-séq-oxypropylène) s'effectue selon les mêmes modes opératoires, la durée de réaction étant fonction de la masse molaire souhaitée.

B.2.- Synthèse de biséquencés et triséquencés

B.2.1.- Synthèse de biséquencés

Dans un réacteur de verre tubulaire on introduit 43,4 g de polyamide 11 monoacide $\overline{Mn}$ = 2170, 14,3 g de poly(oxyéthylène)monohydroxy $\overline{Mn}$ = 715 et 0,2 g de $Ti(OBu)_4$. On chauffe sous atmosphère d'azote pour amener la température de 20 à 260°C en 25 mn. On met sous pression réduite (0,1 Torr) et on poursuit la réaction sous agitation pendant 6 heures à 260°C. On laisse refroidir sous courant d'azote. Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta]$ = 0,25
$[COOH]$ = traces
Taux de conversion de PEG = 95 %.

B.2.2.- Synthèse de triséquencés PA-PEG-PA

Dans un réacteur tubulaire on introduit 43,4 g de polyamide 11 monoacide $\overline{Mn}$ = 2170 ; 9,75 g de poly(oxyéthylène)dihydroxy $\overline{Mn}$ = 975 et 0,2 g de $Ti(OBu)_4$. Le mélange est polycondensé selon le même mode opératoire que le biséquencé. Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta]$ = 0,37
$[COOH]$ = traces
Taux de conversion du PEG = 97 %.

B.2.3.- Synthèse de triséquencés PEG-PA-PEG

Dans un réacteur tubulaire on introduit 41,8 g de polyamide 11 diacide $\overline{Mn}$ = 2090, 28,6 g de poly(oxyéthylène)monohydroxy $\overline{Mn}$ = 715 et 0,2 g de $Ti(OBu)_4$. La synthèse s'effectue selon le même mode opératoire que pour le biséquencé. Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta]$ = 0,19
$[COOH]$ = traces
Taux de conversion du PEG = 98 %.

B.3.- Synthèses effectuées à partir d'oligomères polyamides 11 diacides et d'éthylène glycol, diéthylène glycol et triéthylène glycol

Dans un réacteur de verre de 1 litre, on introduit 300 g de polyamide 1 diacide $\overline{Mn}$ = 2090, 65 g d'éthylène glycol (large excès) et 1 g de $Ti(OBu)_4$. On porte la température du réacteur de 20°C à 230°C sous atmosphère d'azote en 50 minutes. On laisse à reflux de l'éthylène glycol pendant 4 heures, avec

agitation. On distille ensuite l'excès d'éthylène glycol sous pression réduite (0,1 Torr) à 260°C pendant 45 minutes. On laisse refroidir sous courant d'azote. Le produit obtenu a une viscosité intrinsèque $[\eta] = 1,40$.

On opère de la même manière avec le diéthylène glycol et le triéthylène glycol. Dans le cas du diéthylène glycol le produit obtenu a une viscosité intrinsèque $[\eta] = 1,35$; dans le cas du triéthylène glycol, $[\eta] = 1,30$.

B.4.- Synthèses réalisées à partir d'oligomères polyamides 11 diesters et poly(oxyéthylène)dihydroxy

B.4.1.- Synthèse réalisée à partir d'oligomères polyamides 11 diesters de l'alcool benzylique

Dans un réacteur de verre tubulaire on introduit 40,3 g de polyamide 11 diester benzylique $\overline{Mn}$ = 2015, 19,5 g de poly(oxyéthylène)dihydroxy $\overline{Mn}$ = 975 et 0,2 g de $Ti(OBu)_4$.

On chauffe, sous atmosphère d'azote, de manière à monter la température de 20 à 260°C en 25 minutes, puis on met sous pression réduite (0,1 Torr) et on effectue la réaction à 260°C, avec agitation, pendant 1 heure, en distillant l'alcool benzylique. On laisse refroidir sous courant d'azote. Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta] = 1,3$
$[COOH]$ = traces
Taux de conversion du PEG = 96 %.

B.4.2.- Synthèse réalisée à partir d'oligomères polyamides 11 diesters d'éthylène glycol

Dans un réacteur tubulaire de verre on introduit 50 g de polyamide 11 diester d'éthylène glycol $\overline{Mn}$ = 2500, 19,5 g de poly(oxyéthylène)dihydroxy $\overline{Mn}$ = 975 et 0,2 g de $Ti(OBu)_4$. Le mode opératoire est le même que pour le

produit précédent.

Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta] = 1,1$

$[COOH] =$ traces

Taux de conversion du PEG = 90 %.

C - DOSAGES CHIMIQUES DES GROUPEMENTS TERMINAUX DES DIFFERENTS OLIGOMERES ET COPOLYCONDENSATS

C.1.- Dosage des groupements terminaux acides carboxyliques

C.1.1.- Oligomères polyamides 11

Une prise d'essai de 0,1 g de polymère est introduite dans un erlen meyer en présence de 5 ml d'alcool benzylique. On chauffe à 175°C pendant 3 minutes en agitant pour dissoudre le polymère. L'erlen est ensuite rapidement refroidi pendant 6 à 7 secondes dans un bain thermostaté à 20°C. La solution est ensuite dosée par potentiométrie à l'aide d'une solution 0,1 N d'hydroxyde de N tétrabutylammonium dans l'alcool isopropylique/méthylique.

On détermine la valeur à blanc dans les mêmes conditions.

C.1.2.- Oligomères polyéthers

Le test de contrôle de l'absence de groupements acides carboxyliques dans les polyéthers s'effectue dans les mêmes conditions que pour les polyamides.

C.1.3.- Polycondensats séquencés poly(amide-séq-éther)

Il est nécessaire d'utiliser pour les polycondensats séquencés une prise d'essai plus importante que pour les polyamides, du fait des faibles indices d'acides de ces produits. Il est bon également d'utiliser des solutions titrantes plus diluées (0,5 N à 0,01 N); cependant, les produits analysés n'étant pas solubles dans l'alcool isopropylique ni dans l'alcool méthylique, les risques de reprécipitation des produits en cours de dosage augmentent avec la quantité de solution titrante introduite.

Une prise d'essai de 0,5 à 1 g de polymère est introduite dans un erlen-meyer en présence de 10 ml d'alcool benzylique. On chauffe à 175°C pendant 3 minutes en agitant. L'erlen est ensuite refroidi pendant 6 à 7 secondes dans un bain thermostaté à 20°C. La solution est ensuite dosée par potentiométrie à l'aide d'une solution 0,5 à 0,01 N d'hydroxyde de N tétra-butylammonium dans l'alcool isopropylique/méthylique.

On détermine la valeur à blanc dans les mêmes conditions.

C.2.- Dosage des groupements terminaux hydroxyles

C.2.1.- Oligomères polyéthers

Une prise d'essai de 0,1 g de polymère est introduite dans une fiole de 150 cm3 en présence de 5 cm3 de mélange acétylant (préparé à partir de 12,5 g d'anhydride acétique complété à 50 cm3 avec de la pyridine). La fiole est chauffée 1 heure au bain marie, puis refroidie. On ajoute 5 cm3 d'eau pour hydrolyser l'excès d'anhydride, on chauffe 10 mn au bain marie, et on titre par une solution aqueuse de potasse 0,5 N en présence de phénol phtaléine comme indicateur coloré.

C.2.2.- Polycondensats séquencés poly(amide-séq-éther)

Une prise d'essai de 2 g de polymère est introduite dans un erlenmeyer de 100 cm3 muni d'un réfrigérant à air ; on ajoute 50 cm3 d'orthodichlorobenzène très pur et 2 g d'anhydride succinique. On purge le montage à l'azote et on chauffe à 180°C sous très léger courant d'azote et à l'abri de la lumière pendant 24 heures, sous agitation. On prend garde à ne pas porter l'orthodichlorobenzène au reflux, cependant le polymère n'est soluble qu'au-dessus de 170°C, ce qui laisse une faible plage de température de travail.

Après 24 heures de traitement, la solution chaude est versée goutte à goutte dans un erlen de 1 litre contenant 250 cm3 d'alcool éthylique absolu RP fortement agité. (Il ne faut pas laisser reprécipiter le polymère dans l'orthodichlorobenzène, pour cela il est nécessaire de maintenir la température de la solution au-dessus de 170°C). On rince l'erlen ayant servi à la succinilation avec 50 cm3 d'éthanol absolu RP.

La solution obtenue est maintenue 3 heures sous agitation. On ajoute alors 200 cm3 d'éther éthylique RP, on poursuit l'agitation 30 mn. On laisse reposer 24 heures.

Le mélange obtenu est filtré sur un verre fritté n° 4, lavé avec 3 foi 50 cm3 d'éther éthylique RP et séché.

Le produit sec est alors traité une seconde fois : dissolution dans l'orthodichlorobenzène (sans anhydride succinique) et reprécipité comme précédemment, filtré, lavé et séché.

Sur le produit final, on fait alors un dosage de -COOH comme décrit au chapitre C.1.3. Ce qui donne le nombre total de groupements terminaux -OH et -COOH sur le polymère.

C.3.- Dosage de groupements terminaux esters sur les oligomères polyamides 11 diesters butyliques

Ce dosage s'effectue en deux parties :

- saponification des esters et distillation du butanol libéré
- dosage chromatographique du distillat

C.3.1.- Saponification et distillation

On place dans un ballon de 500 ml :

- 3 g de polyamide 11 diester butylique
- 5 g de KOH
- 100 ml d'alcool benzylique
- de la pierre ponce

On chauffe le ballon jusqu'au reflux de l'alcool benzylique sous pressi atmosphérique (voir fig.C.1 qui représente le schéma d'appareillage). On laisse 3 heures au reflux. Après avoir laissé refroidir à la température ambiante, on met sous pression réduite (10 Torrs). La recette est placée dans l'azote liquide et on commence à chauffer le bouilleur jusqu'à distillation de l'alcool benzylique (la circulation d'eau étant coupée dans la double enveloppe de la colonne Vigreux).

On distille 20 cm3 de produit puis on arrête le chauffage et on chauffe l'air chaud le tube 1 pour récupérer le produit restant sur les parois. La recette est ensuite sortie de l'azote liquide ; lorsque le bouilleur est suffisamment refroidi, on met à la pression atmosphérique.

Le distillat et les 15 cm3 d'alcool benzylique ayant servi au rinçage de la recette sont placés dans un erlen de 50 ml.

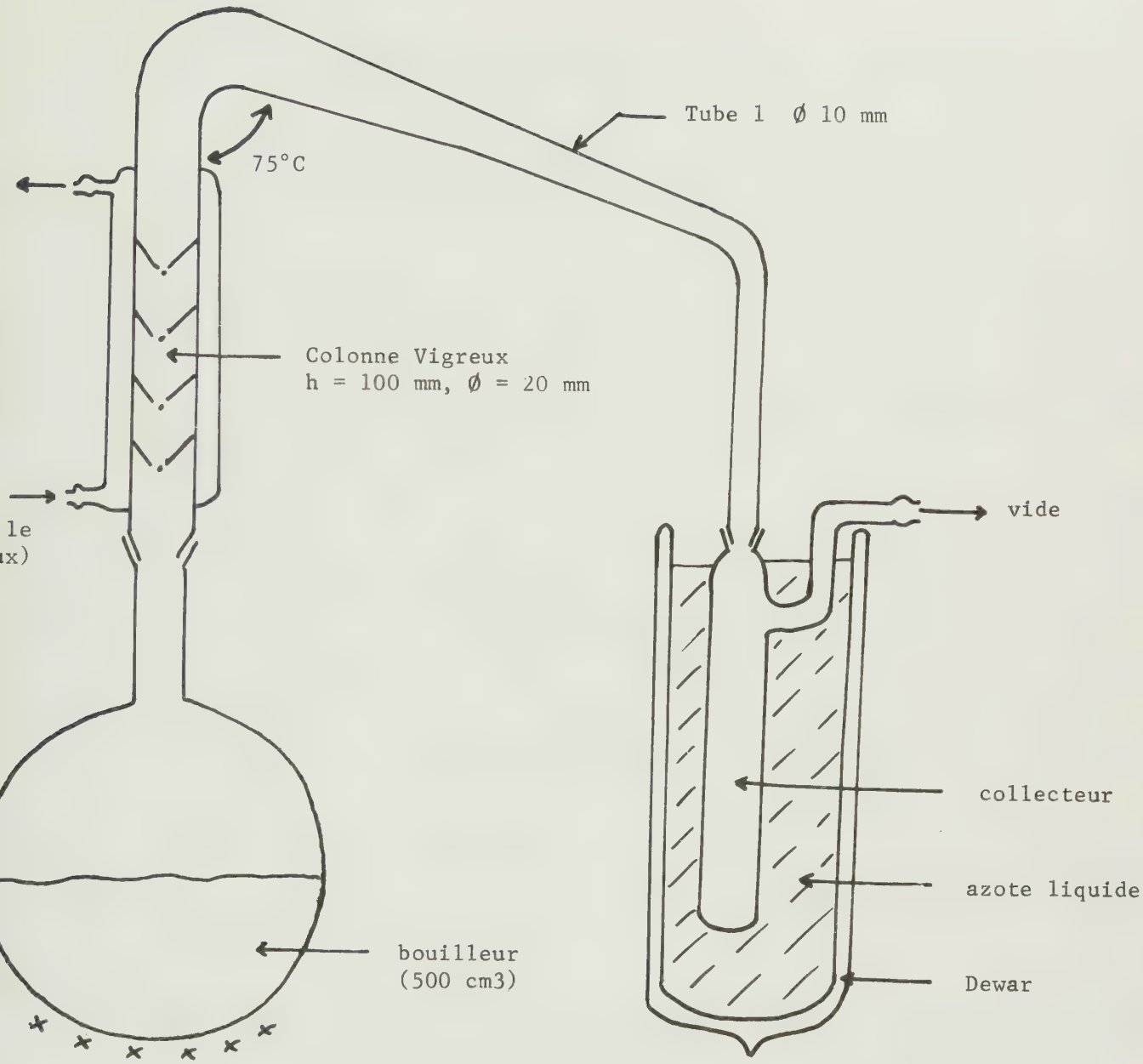


Figure C.1.- Schéma de l'appareillage de saponification et distillation

C.3.2.- Dosage chromatographique

On ajoute au mélange environ exactement 60 mg de n-heptane (pur pour chromatographie), qui sert d'étalon interne.

On injecte 1 µl de la solution obtenue. Le dosage est effectué par analyse du chromatogramme obtenu.

On utilise un chromatographe Intersmat IGC 15, travaillant en phase gazeuse dans les conditions suivantes :

- colonne : diamètre 1/8"
  longueur 1,5 m
  remplissage Chromosorb 102 (60-80 mesh)
  sans phase stationnaire

- température : colonne : 230°C
  injecteur : 280°C

- débit d'hélium : 200 ml/mn

- détection : flamme

Précision : On a constaté au cours des essais une perte systématique de 2 à 4 mg de butanol en distillation. Il faut ajouter à cela une erreur relative de l'ordre de 2 % pour le dosage chromatographiqu On peut donc considérer que l'erreur relative sur le dosage d'ester est de l'ordre de 5 %.

C.4.- Dosage des groupements terminaux amines sur le polyamide 11

On dissout 1 gramme de produit pesé avec précision dans 50 ml de phénol chauffé. Après refroidissement à 50°C, on ajoute 20 ml de chloroforme et on titre à température ambiante par addition d'acide perchlorique éthanolique 0,1 N.

On détermine une valeur à blanc dans les mêmes conditions.

D - SYNTHESES DE CATALYSEURS A BASE DE $Ti(OBu)_4$

D.1.- Catalyseur contenant du sodium

Le catalyseur est préparé en milieu anhydre en dissolvant 1 g de sodium dans 99 g d'alcool butylique primaire anhydre et en ajoutant ensuite 14,8 g de tétrabutylorthotitanate $Ti(OBu)_4$. La solution est alors diluée à 200 ml avec de l'alcool butylique primaire anhydre.

Ce catalyseur est très sensible à l'hydrolyse et doit être conservé en milieu anhydre.

D.2.- Catalyseur contenant du magnésium

On dissout 1,41 g de tournure de magnésium dans 300 ml d'alcool butylique primaire anhydre. La dissolution est effectuée par chauffage au reflux de l'alcool pendant 4 heures, après quoi on ajoute 36 g de $Ti(OBu)_4$ et on poursuit le chauffage au reflux pendant 1 heure. La solution de catalyseur est refroidie et mise en bouteille jusqu'à l'utilisation.

E - ETUDE DU CARACTERE ANTISTATIQUE DES FIBRES DE POLY(AMIDE-SEQ-ETHER)

L'étude du caractère antistatique vrai ne pouvant être effectuée de façon pratique que par la mesure des charges développées par friction sur des tissus ou des fils monobrins, nous avons mesuré la résistance électrique en courant continu des différents échantillons de fils, qui permet cependant d'apprécier la plus ou moins grande facilité offerte par le fil à l'écoulemer des charges électrostatiques.

E.1.- Dispositif expérimental

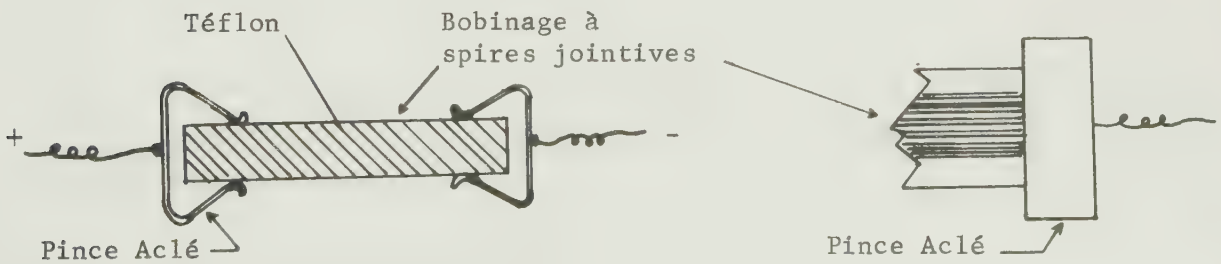
Le dispositif utilisé permet la mesure en continu de conductances comprises entre 10^{-2} et 10^{-14} $ohms^{-1}$.

Il comprend la cellule et le dispositif électrique de mesure.

E.1.1.- La cellule

La cellule de mesure est constituée d'un parallélépipède de téflon de 18 x 20 x 3 mm autour duquel sont bobinées à spires jointives 25 spires du fil à étudier.

Deux pinces "ACLE" sont positionnées à chaque extrémité pour permettre l'immobilisation des spires et servir d'électrodes d'amenée du courant.



E.1.2.- Les conditions physiques

Les mesures ont été effectuées en chambre conditionnée en atmosphère "standard" de 65 % d'humidité relative et de 20°C + 1/2°C.

E.1.3.- Le dispositif de mesure (figure E.1)

Le principe de la méthode de mesure utilisée consiste à imposer une tension constante connue U aux bornes d'un circuit formé par la résistance inconnue X mise en série avec une résistance étalon R, et à enregistrer la chute de tension u aux bornes de cette dernière.

Nous pouvons alors écrire :

$$X = \frac{R\ (U-u)}{u} \qquad (1)$$

Pour que ce circuit puisse conduire aux performances désirées, il faut que les résistances d'isolement, de cellule, d'entrée du voltmètre, soient chacune supérieure au moins à 3.10^3 fois la valeur de la résistance étalon.

La résistance étalon de plus haute valeur utilisée au cours des mesures étant de 10^8 ohms, les résistances de cellule de millivoltmètre d'isolement, de cablages, doivent être supérieures à 3.10^{11} ohms, ce qui est le cas sur le blanc monté à cet effet.

E.2.- Précision sur les résultats de mesure

La résistance X de l'éprouvette est reliée à la grandeur mesurée u en l'occurence une tension, par la relation (1). La précision relative de u détermine donc celle de X.

Le calcul d'erreur donne :

$$\frac{\partial X}{X} = -\frac{\partial R}{R} + \frac{\partial U}{U-u} + \left(\frac{1}{U-u} + \frac{1}{u}\right) \partial u$$

Les appareils de mesure permettent d'obtenir :

$$\frac{\partial R}{R} \leqslant 1/100$$

$$\frac{\partial U}{(U-u)} \leqslant 1/200$$

$$\frac{\partial u}{u} \leqslant 1{,}5/100$$

soit encore : $\frac{\partial X}{X} \leqslant 3/100$, ce qui est une précision suffisante pour les valeurs de résistance mesurées.

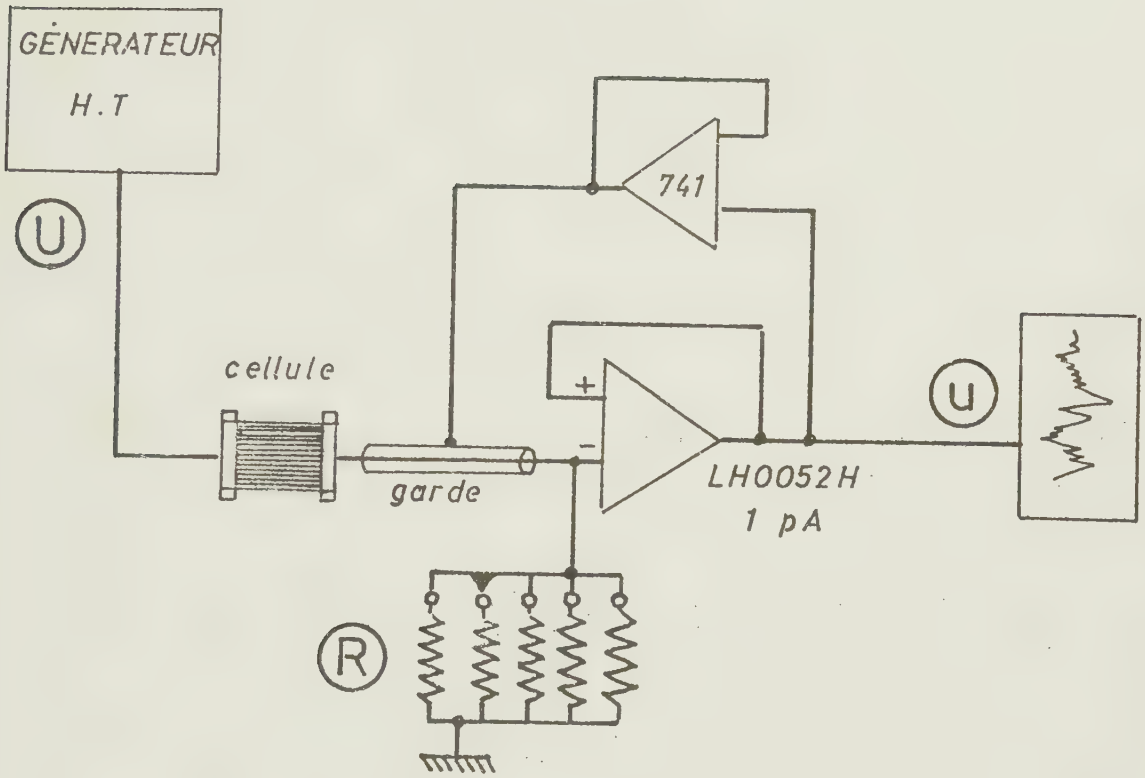
E.3.- Vue d'ensemble des mesures effectuées

Nous avons étudié la conductivité à température et humidité constantes, à une tension de mesure de 400 volts.

D'autre part, les mesures étant effectuées en courant continu, nous avons recherché la présence d'un phénomène transitoire dû à une polarisation de l'éprouvette ou à une modification par le passage du courant.

Avec un courant de mesure de 10^{-7} ampères, nous avons relevé une diminution de résistance, due aux phénomènes transitoires de 4,4 à $1{,}2.10^{13}$ ohms par mètre, en deux heures d'application de la tension.

Devant cette constatation, et plutôt que de vouloir mesurer la conductivité de l'éprouvette à partir des courants stationnaires qui peuvent être très longs à obtenir, nous avons préféré relever le courant initial obtenu sur un enregistreur associé au banc de mesure.



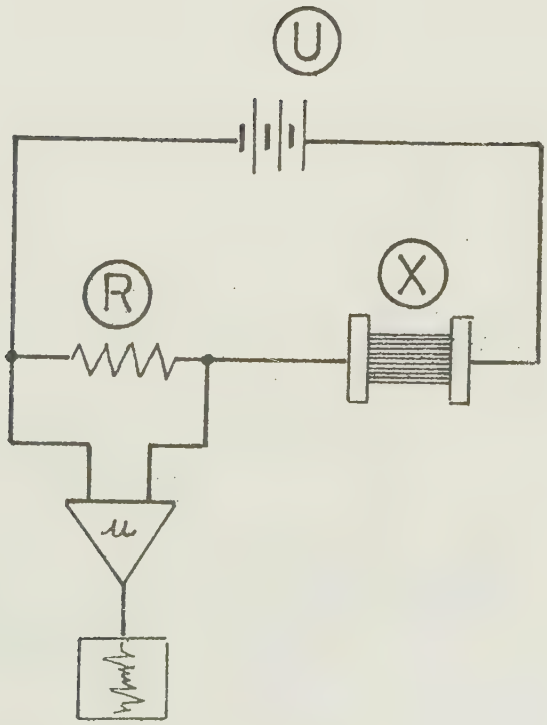


Figure E.1 - Schéma de principe du dispositif de mesure

B I B L I O G R A P H I E

(1) - M.L. HUGGINS ; P. CORRADINI ; V. DESREUX ; O. KRATKY et H. MARK
Polymer Letters 6, 257 (1968)

(2) - R.J. CERESA
Block and Graft Copolymers (Butterworths, London, 1962)

(3) - W.J. BURLANT ; A.S. HOFFMAN
Block and Graft Copolymers (Reinhold, New-York, 1960)

(4) - D.C. ALLPORT and W.H. JANES
Block Copolymers (Applied Science, 1973)

(5) - P. REMPP - Colloque Mulhouse nov. 1972

(6) - L.J. FETTERS
J. Polym. Sci. Part C, 26, 1 - 35 (1969)

(7) - G. HOLDEN ; E.T. BISHOP et N.R. LEGGE
J. Polym Sci. Part C, 26, 37 - 57 (1969)

(8) - T.L. SMITH et R.A. DICKIE
J. Polym. Sci Part C, 26, 163 - 187 (1969)

(9) - M. P. DREYFUSS et P. DREYFUSS
Polymer 6, 3261 (1965)

(10) - T. SAEGUSA ; S. MATSUMOTO ; Y. HASHIMOTO
Macromolécules 3, 377 (1970)

(11) - J.L. LAMBERT et E.J. GOETHALS
Makromol. Chem. 133, 289 (1970)

(12) - G. BERGER ; M. LEVY ; D. VOFSI
J. Polym Sci. B, 4, 183 (1966)

(13) - G. BIER ; G. LEHMANN
High Polymers XVIII, 149-230 (1964)

(14) - K. HAYASHI et C.S. MARVEL
J. Polym. Sci. A, 2, 2571 (1964)

(15) - C. WIPPLER - Colloque Mulhouse 1972

(16) - D.L. LYMAN et S.L. JUNG
J. Polym. Sci. 40, 407 (1959)

(17) - DU PONT DE NEMOURS - Brevet belge 786.763 (1972)

(18) - DU PONT DE NEMOURS - Brevet U.S. 3.775.373 (1972)

(19) - TEIJIN Ltd - Brevet japonais 49/021.499 (1972)

(20) - TEIJIN Ltd - Brevet japonais 48/097.996 (1972)

(21) - E.P. GOLDBERG
J. Polym. Sci. C, 4, 707 (1964)

(22) - a) J.M. HUET - Thèse Rouen (1973)
b) J.M. HUET et E. MARECHAL
Europ. Polym. Journal, 10, 771 (1974)

(23) - A. NOSHAY ; M. MATZNER ; C.N. MERRIAM
J. Polym. Sci 9, 3147 (1971)

(24) - GOODYEAR TIRE and RUBBER Co - Brevet U.S. 2.691.006 (1948)

(25) - M. GALIN et J.C. GALIN
Makromol. Chem. 160, 321 (1970)

(26) - D. COLEMAN - Brevet brit. 807.666 (1959)

(27) - TOYO RAYON - Brevet français 1.603.901 (1971)

(28) - MONSANTO Co - Brevet U.S. 3.454.534 (1969)

(29) - TOYO RAYON - Brevet français 1.567.660 (1968)

(30) - TOYO RAYON - Brevet japonais 19 846 R (1965)

(31) - TOYO RAYON - Brevet japonais 21 486 R (1966)

(32) - TOYO RAYON - Brevet français 1.603.901 (1971)

(33) - I.C.I. - Brevet brit. 1.108.812 (1965)

(34) - TOYO RAYON - Brevet français 1.516.291 (1964)

(35) - I.C.I. - Brevet brit. 1.148.065 (1969)

(36) - TEIJIN Ltd - Brevet japonais 34 832 (1973)

(37) - DU PONT DE NEMOURS - Brevet brit. 1.098.475 (1968)

(38) - MATSUSHITA ELECTRIC WORKS - Brevet japonais 24 285 Q (1969)

(39) - TOYO RAYON - Brevet japonais 31 819 Q (1969)

(40) - UNILEVER EMERY N.V. - Brevet français 2.178.205 (1973)

(41) - B.A.S.F. - Brevet britanique 1.110.394 (1968)

(42) - R. AELION a) Thèse Paris (1947)
b) Ann Chim 3, 5,(1948)
c) Fibres, Eng. and Chem, 17, 3, 79 (1956)

(43) - R. VERGOZ - Thèse Paris (1952)
G. CHAMPETIER et R. VERGOZ
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 69 85-94 (1950)

(44) - J.P. PIED - Thèse Paris (1960)

(45) - G. CHAMPETIER et R. AELION
Bull. Soc. Chim. Fr. 1948, p. 683

(46) - G. CHAMPETIER
Bull. Soc. Chim. Fr. 1956, p. 853

(47) - DU PONT DE NEMOURS - Brevet U.S. 3.068.188 (1962)

(48) - A. CONIX
Makromol. Chem. 26, 226 (1958)

(49) - J.E. WALTZ et B. TAYLOR
Anal Chem. 19, 448 (1947)

(50) - M.L. HUGGINS
J. Am. Chem. Soc. 64, 2716 (1942)

(51) - E.O. KRAMER
Ind. Eng. Chem. 30, 1200 (1938)

(52) - D.J.MEAD et R.M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc 64, 277 (1942)

(53) - W. HELLER
J. Colloïd. Sci. 9, 547 (1954)

(54) - H. MARK
Der Feste Körper (Hirzel, Leipzig, 1938, p. 103)

(55) - R. HOUWINK
J. Prakt. Chem. 157, 15 (1940)

(56) - K.C. FRISCH ; S.L. REEGEN
Ring opening polymerization (Dekker)
N.G. GAYLORD
High Polymers XIII, part I (1963)

(57) - J.R. WILLIAMS ; T.M. LAAKSO et L.E. CONTOIS
J. Polym. Sci. 61, 353 (1962)

(58) - DU PONT DE NEMOURS - Brevet belge 786.763 (1972)

(59) - S.L. MADORSKY ; S. STRAUS
J. Polym. Sci. 36, 183 (1959)

(60) - W. KERN ; R. MUNK ; K.H. SCHMIDT
Makromol. Chem. 17, 219 (1956)

(61) - G. CHAMPETIER et B. JASSE
Bull. Soc. Chim. Fr. 1965 p. 1634

(62) - D.H. SOLOMON
Step Growth Polymerization (Dekker, 1972 p. 1 à 40)

(63) - V.V. KORSKAK et S.V. VINOGRADOVA
Polyesters (Pergamon Press, 1965)

(64) - I. VANCSÔ-SZMERCSÂNYI ; E. MAKAY-BÖDY ; E. SZABÔ-RÉTHY et P.HIRSCHBERG
J. Polym. Sci. A1, 8, 2861 (1970)

(65) - I. VANCSÔ-SZMERCSÂNYI ; E. MAKAY-BÖDY
J. Polym. Sci. C, 16, 3709 (1968)

(66) - I. VANCSÔ-SZMERCSÂNYI ; E. MAKAY-BÖDY
European Polym. J., 5, 145 (1969)

(67) - I. VANCSÔ-SZMERCSÂNYI ; K. MAROS-GREGER ; E. MAKAY-BÖDY
European Polym. J. 5, 155 (1969)

(68) - P.J. FLORY
Principles of Polymer chemistry (1953)

(69) - TANG AU CHIN et YAO-KUO-SUI
J. Polym. Sci. 35, 219 (1959)

(70) - M. DAVIES et D.R. HILL
Trans. Far. Soc. 49, 395 (1953)

(71) - D.G. LEGRAND
J. Polym. Sci.B, 7,579 (1969)

(72) - H. MATSUDA, K.YAMANO et H. INAGAKI
J. Polym. Sci. A2, 7, 609-633 (1969)

(73) - F. DANUSSO et G. MORAGLIO
J. Polym. Sci. 24, 161 (1957)

(74) - G. DELEENS, P. FOY, C. JUNGBLUT - Brevet français 74.18913

(75) - G. DELEENS, P. FOY - Brevet français 75.31828

°

° °